

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C09D 127/12, C08L 27/12, C08K 3/22		A1	(11) 国際公開番号 WO97/48774
			(43) 国際公開日 1997年12月24日(24.12.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02070			(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)
(22) 国際出願日 1997年6月16日(16.06.97)			(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) 優先権データ 特願平8/157978 1996年6月19日(19.06.96) JP			添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)			
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 荒木孝之(ARAKI, Takayuki)(JP/JP) 田中義人(TANAKA, Yoshito)(JP/JP) 久米川昌浩(KUMEGAWA, Masahiro)(JP/JP) 岡 憲俊(OKA, Noritoshi)(JP/JP) 清水哲男(SHIIMIZU, Tetsuo)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津崖1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)			
(54) Title: COATING COMPOSITION, COATING FILM, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THE FILM			
(54) 発明の名称 被覆用組成物、被膜および被膜の製法			
(57) Abstract A water-repellent coating film excellent in transparency, wear resistance, weathering resistance and water repellency; a process for the production of the film; a multifunction composite material provided with the film; and a coating composition useful therefor and excellent in dispersion stability. The coating composition comprises (A) a fluorinated ethylenic polymer having functional groups, which is obtained by copolymerizing fluorinated ethylenic monomers having at least one functional group selected from among hydroxyl, carboxyl, carboxylic salts, carboxylic esters and epoxy, (B-1) a metal oxide sol, and (C) a solvent.			

(57) 要約

透明性に優れ、かつ耐摩耗性、耐候性、撥水性に優れた撥水性被膜、該被膜の製法および該被膜が設けられている多機能性複合材ならびにこれらに用いられる分散安定性に優れた被覆用組成物を提供する。

(A) ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボン酸塩カルボキシエステル基およびエポキシ基のうちの少なくとも1種を有している官能基含有含フッ素エチレン性单量体を共重合してえられる官能基含有含フッ素エチレン性重合体、(B-1) 金属酸化物ゾルおよび(C) 溶剤からなる被覆用組成物。

参考情報

PCTに基づいて公開される権利出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LV	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	MC	モナコ	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MD	モルドバ共和国	SZ	スワジラント
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MK	マケドニア沿ユーロス	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TR	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	US	米国
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴー	IT	イタリア	NO	ノルウェー	VU	ヴィエトナム
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RU	ロシア連邦		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	SDE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	L1	シリヒテンシュタイン				
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明細書

被覆用組成物、被膜および被膜の製法

技術分野

本発明は、被覆用組成物、該組成物からえられる被膜
5 および該被膜の製法に関する。

背景技術

従来から、雨天時などに車のウインドガラスやサイドミラーには、付着した水滴をはじき、視界を良好にすることを目的として、ガラスに撥水性を付与すべく種々の検討が行なわれている。
10

たとえば、特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報には、ガラスなどの基材上にフルオロアルキル基(R_f 基)を含有するシラン化合物を塗布することが記載されている。また、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報には、フルオロアルキル基含有シラン化合物またはフルオロアルキル基含有シラン化合物を混合した金属アルコキシドを酸などにより部分加水分解、重縮合(ゾル化)させ、ガラス基板上に塗布し、焼成(ゲル化)して撥水性酸化被膜を形成することが記載されている。
15
20
25

しかし、これらの処理法でえられた撥水性ガラスは、撥水性基が被膜の最表面に分布しやすく、摩耗によって撥水性が低下するといった問題がある。また、フルオロアルキル基含有シラン化合物やその縮合体自体は、耐熱

性、耐候性が不充分で、長期間にわたって使用すると劣化して撥水性能が維持できないという問題がある。

そこで、これらの問題を解決するために、撥水性成分として官能基を有していない含フッ素樹脂粒子を用い、
5 いわゆるゾルーゲル法でえられる金属酸化物中に含フッ素樹脂粒子を分散させることによって、撥水性被膜をうる方法が種々検討されている。たとえば特開平5-51238号、特開平6-329442号、特開平6-340451号、特開平7-102207号、特開平7-157335号各公報などには、金属アルコキシド系化合物をアルコールなどの溶媒中で加水分解および脱水縮合させたゾル溶液にポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン重合体、含フッ素アクリル樹脂などの撥水性を有する含フッ素樹脂粒子（粉末またはディスパージョン）を混合することによってコーティング液を作製し、塗布し、焼成（ゲル化）することによって、撥水性粒子がゾルーゲル膜中に分布した撥水性被膜をガラスなどの基材上に形成させることが記載されている。

20 しかし、これらの方では耐候性や耐熱性においては改善が期待できるが、つきのような問題がある。

- ①ゾル溶液に含フッ素樹脂粒子を混合して作製したコーティング液中の含フッ素樹脂粒子の分散安定性に劣り、含フッ素樹脂粒子が沈降しやすく、塗布後の被膜が白濁したり透明性が著しく低下する。
- 25 ②見た目ではコーティング液が分散していても、塗布し、焼成工程で塗膜が濃縮されるにしたがって分散安定性が不充分なため、含フッ素樹脂粒子が凝集し、白濁し

たり透明性に劣る被膜となる。

③そもそも金属酸化物と含フッ素樹脂粒子との界面親和性は低いため、えられた被膜中の含フッ素樹脂粒子の分散性が劣り、被膜自体が強度的にもろくなり、耐摩耗性に劣る被膜となる。
5

④えられた被膜中の金属酸化物と含フッ素樹脂粒子との界面接着力が弱く、耐摩耗性試験で含フッ素樹脂粒子の脱落が起き、撥水性が低下する。

以上述べたように、透明性に優れ、かつ耐摩耗性、耐候性などの撥水耐久性に優れた撥水性被膜または撥水性ガラスおよびそれらに用いる分散安定性に優れた被覆用組成物はえられていないのが現状である。
10

本発明の目的は、撥水性および透明性はもとより、さらに防汚性、非粘着性、滑動性（耐摩耗性）、耐候性などにも優れた多機能性被膜、該被膜の製法および該被膜が設けられてなる多機能性複合材ならびにこれらに用いられる分散安定性に優れた被覆用組成物を提供することにある。
15

さらに本発明の目的は、前記被膜を基材に適用してなる撥水性複合材、防汚性複合材、非粘着性複合材、滑動性複合材、耐候性複合材を提供することにある。
20

また本発明の目的は、調理機器用複合材、建材用複合材を提供することにある。

発明の開示

25 本発明は、(A)ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有す

る官能基含有含フッ素エチレン性単量体を共重合してえられる官能基含有含フッ素エチレン性重合体（以下、単に「官能基含有含フッ素重合体（A）」ともいう）、

（B-1）金属酸化物ゾルおよび

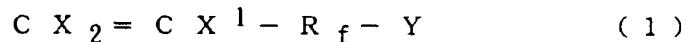
5 （C）溶剤

からなる被覆用組成物に関する。

また本発明は、前記官能基含有含フッ素重合体（A）が微粒子であることが好ましい。

また本発明は、前記官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子が撥水性微粒子であることが好ましい。

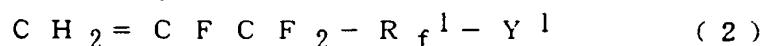
また本発明は、前記官能基含有含フッ素重合体（A）が、（a）式（1）：



（式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす）で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体0.05～50モル%と（b）該官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）と共に重合可能な少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体50～99.95モル%

とを共重合してえられる官能基含有含フッ素重合体であることが好ましい。

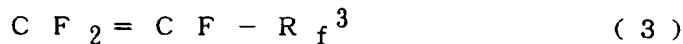
また本発明は、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）が、式（2）：



[式中、Y¹は-C H₂O H、-C O O H、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、R_f¹は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基またはO R_f²(R_f²は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または5炭素数1～39のエーテル基を含む2価の含フッ素アルキレン基である)を表わす]で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体であることが好ましい。

また本発明は、前記含フッ素エチレン性単量体(b)がテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

また本発明は、前記含フッ素エチレン性単量体(b)がテトラフルオロエチレン85～99.7モル%と式(3)：



[式中、R_f³はC F₃またはO R_f⁴(R_f⁴は炭素数1～5のパーカルオロアルキル基である)を表わす]で示される単量体0.3～1.5モル%の混合物であることが好ましい。

さらに本発明は、前記金属酸化物(B)と前記官能基含有含フッ素重合体(A)の微粒子からなる被膜であって、該被膜中に該微粒子が分散してなる金属酸化物被膜に関する。

さらに本発明は、前記金属酸化物(B)と前記官能基含有含フッ素重合体(A)の撥水性微粒子からなる被膜であって、該被膜中に該撥水性微粒子が分散してなる金属酸化物被膜に関する。

さらにまた本発明は、金属アルコキシド、金属アセチルアセテート、金属カルボキシレート、金属硝酸塩、金属塩化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種からえられる金属酸化物ゾル(B-1)と乳化重合法によりえ

られる前記官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子を含む水性ディスパージョンを用いる被膜の製法であって、
（1）該金属酸化物ゾル（B-1）と該水性ディスパージョンを混合してコーティング液を調製するコーティング液調製工程、
5
（2）該コーティング液を基材に塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程および
（3）該塗膜を焼成して該官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子が分散してなる被膜を形成する被膜形成工程を
10 へる被膜の製法に関する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例における非粘着性試験に供する試験片の概略斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

15 本発明の被覆用組成物は、特定の官能基を有している含フッ素エチレン性重合体（A）、金属酸化物ゾル（B-1）および溶剤（C）からなる被覆用組成物であり、特定の官能基を導入してえられる官能基含有含フッ素重合体（A）を用いることに最大の特徴がある。

20 本発明者らは、これにより、金属酸化物ゾル（B-1）および溶剤（C）中の官能基含有含フッ素重合体（A）の分散安定性が大幅に向上するとともに、これらからなる被覆用組成物を用いてえられる被膜は、該被膜中に官能基含有含フッ素重合体（A）がきわめて均一に分散しているので、特に透明性が良好で撥水性、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐熱性に優れることを見出し、
25

本発明を完成した。

さらに、本発明者らは、官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子を用いたばあいにおいても、前記分散安定性、透明性、撥水性、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、
5 耐熱性がより優れることを見出だすとともに、特に官能基含有含フッ素重合体（A）の撥水性微粒子を用いることによりさらにこれらの性能、なかでも特に撥水性が飛躍的に向上することを見出した。

なお、本発明の被覆用組成物に類似している組成物として、たとえば特開平7-82520号、WO94/06870号、特開平8-12921号各公報には、ヒドロキシル基を有しているハロイドカーボン系ビニルエーテルと含フッ素エチレンとの重合体に加水分解性シラン化合物を配合した塗料用組成物が記載されている。

しかし、前記公報に記載されている塗料用組成物は、塗装後、塗膜中の含フッ素重合体をマトリックスとし、前記シラン化合物が相分離して塗膜表面に分布していることを特徴としている。つまり、前記公報に記載されている発明は、屋外の使用で、塗膜表面のシラン化合物を²⁰加水分解させて塗膜表面を親水化し、雨すじ汚れ性を改善することを目的としたものである。

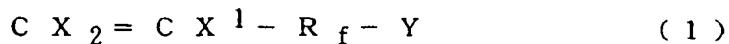
したがって、前記塗料用組成物では本発明の撥水性、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐熱性を与える被膜は形成することができない。また、前記公報記載の²⁵含フッ素重合体自体、耐候性は有しても撥水性や耐熱性は不充分であり、本発明のいわゆるゾルーゲル法による被膜の作製時、たとえば焼成工程において熱分解し、外観不良やフッ素樹脂が有している本来の性能の低下を引

き起こす。

これに対して、本発明の被覆用組成物における官能基含有含フッ素重合体(A)は、特に官能基含有含フッ素エチレン性单量体と前記官能基を有しない含フッ素エチレン性单量体を共重合してえられる重合体であるのでフッ素含有量が多く、これ自体撥水性、、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐熱性に優れ、焼成工程においても熱分解せず、透明で撥水性に優れた金属酸化物被膜を与えるものである。

本発明の被覆用組成物に用いることができる前記特定の官能基を有している官能基含有含フッ素重合体(A)の官能基は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基の少なくとも1種であり、金属酸化物(B)の種類、金属酸化物のゾル(B-1)を調製するときに用いる金属アルコキシドなどの出発原料の種類、基材表面の種類など目的や用途によって適宜選択されるが、被覆用組成物の分散安定性、被膜焼成時の耐熱性の面でヒドロキシル基がもっとも好ましい。

本発明の被覆用組成物に用いることができる含フッ素重合体(A)としては、具体的には(a)式(1)：

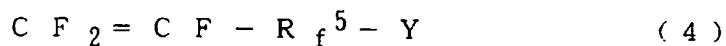


(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、XおよびX¹は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす)で示される少なくとも1種の官能基含

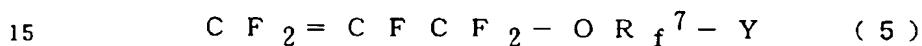
有含フッ素エチレン性単量体 0.05 ~ 50 モル % と
(b) 該官能基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) と
共重合可能な少なくとも 1 種の含フッ素エチレン性単量
体 50 ~ 99.95 モル %

5 を共重合してえられる官能基含有含フッ素重合体があげ
られ、耐熱性、耐候性、撥水性の点で優れている。

官能基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) は、具体的には式 (4) :



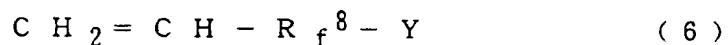
10 [式中、Y は式 (1) の Y と同じ、 R_f^5 は炭素数 1 ~ 40
の 2 倍の含フッ素アルキレン基または OR_f^6 (R_f^6 は炭
素数 1 ~ 40 の 2 倍の含フッ素アルキレン基または炭素
数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む 2 倍の含フッ素アルキ
レン基) を表わす]、式 (5) :



15 [式中、Y は式 (1) の Y と同じ、 R_f^7 は炭素数 1 ~ 39
の 2 倍の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 39 の
エーテル結合を含む 2 倍の含フッ素アルキレン基を表わ
す]、式 (2) :



20 [式中、 Y^1 は式 (1) の Y と同じ、 R_f^1 は炭素数 1 ~ 39
の 2 倍の含フッ素アルキレン基、または OR_f^2 (R_f^2 は
炭素数 1 ~ 39 の 2 倍の含フッ素アルキレン基または炭
素数 1 ~ 39 のエーテル結合を含む 2 倍のアルキレン基)
25 を表わす] または式 (6) :



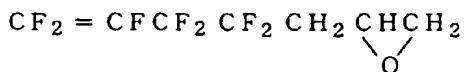
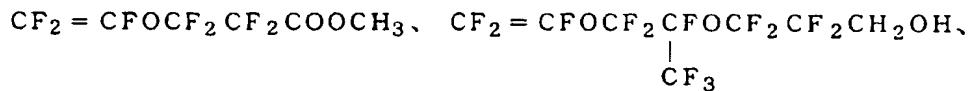
[式中、Y は式 (1) の Y と同じ、 R_f^8 は炭素数 1 ~ 40
の 2 倍の含フッ素アルキレン基] で示される単量体など

があげられる。

式(2)および式(4)～式(6)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体が、含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性が比較的良好な点で、また、
5 共重合してえられた重合体の耐熱性、撥水性を著しく低下させない理由で好ましい。

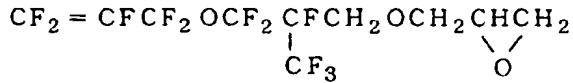
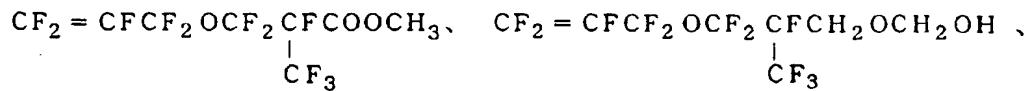
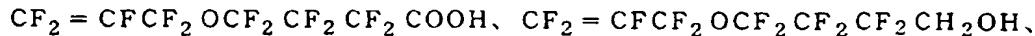
これらのなかでも、他の含フッ素エチレン性単量体との共重合性や、えられた重合体の耐熱性の面より式(4)、
10 式(2)で示される単量体が好ましく、特に式(2)で示される単量体が好ましい。

式(4)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体はさらに詳しくは



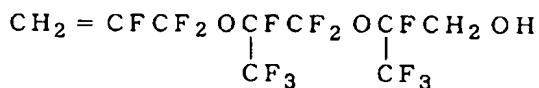
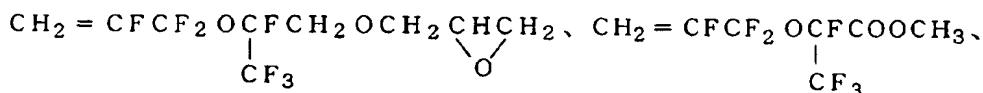
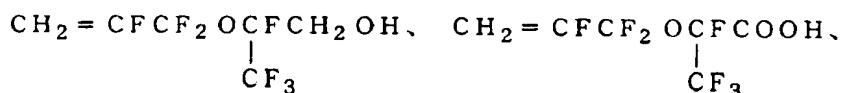
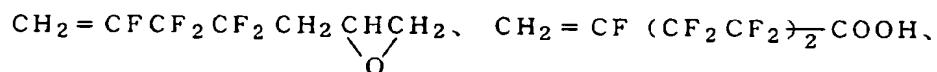
などが例示される。

15 式(5)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、



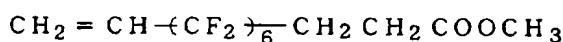
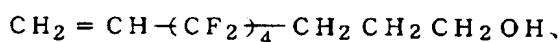
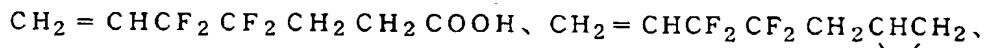
などが例示される。

式(2)で示される官能基含有含フッ素エチレン性单量体としては、



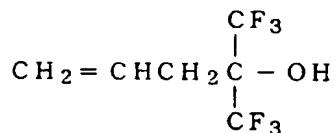
5 などが例示される。

式(6)で示される官能基含有含フッ素エチレン性单量体としては、



などが例示される。

10 その他の单量体としては、



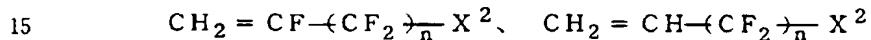
などもあげられる。

官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）と共に重合可能なエチレン性単量体は、既知の単量体より適宜選択することができるが、撥水性、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐薬品性、耐熱性を重合体に与えるためには、含フッ素エチレン性単量体（b）から選ばれる。
5

具体的な含フッ素エチレン性単量体（b）としては、テトラフルオロエチレン、式（3）：



[式中、 R_f^3 は CF_3 または OR_f^4 （ R_f^4 は炭素数1～5のパーカルオロアルキレン基である）を表わす]、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、フッ化ビニル、パーカルオロ（アルキルビニルエーテル）類、ヘキサフルオロイソブテン、



（式中、 X^2 はともに水素原子、フッ素原子、塩素原子から選ばれ、nはともに1～5の整数）などがあげられる。

また、官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）と前記含フッ素エチレン性単量体（b）に加えて、撥水性、耐熱性や非粘着性を低下させない範囲でフッ素原子を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。そのばあいフッ素原子を有さないエチレン性単量体は、撥水性、耐熱性を低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどがあげられる。
20
25

本発明の被覆用組成物に用いられる官能基含有含フッ

素エチレン性重合体（A）中の官能基含有含フッ素エチレン性单量体（a）の含有率は、該組成物中の金属酸化物ゾル（B-1）および被膜を形成する金属酸化物（B）の種類、官能基含有含フッ素重合体（A）と金属酸化物ゾル（B-1）との組成比率、固形分濃度、被膜中の官能基含有含フッ素重合体（A）の組成比率、さらに目的や用途によって適宜選択されうるが、好ましくは0.05～50モル%、さらに好ましくは0.1～20モル%、特に好ましくは0.1～10モル%である。

前記官能基含有含フッ素エチレン性单量体（a）の含有率が、0.05%未満であると、被覆用組成物の分散安定性が不充分となり、凝析したり、塗膜化後の被膜が白化したりする。また、被膜中の金属酸化物と被膜中に分散している官能基含有含フッ素重合体（A）との界面接着性が不充分となり、摩擦などにより官能基含有含フッ素重合体（A）が脱落し、撥水性などを低下させる。

逆に、前記官能基含有含フッ素エチレン性单量体（a）の含有率が、50モル%を超えると、官能基含有含フッ素重合体（A）が有している本来の撥水性が失われたり、耐熱性が低下し、高温での焼成時に、熱分解し、着色、発泡、ピンホールなどの塗膜不良や撥水性能の低下などを起こしやすい。

本発明の被覆用組成物に用いられる官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の好ましいものをつぎに例示する。

（I）官能基含有含フッ素エチレン性单量体（a）0.05～50モル%とテトラフルオロエチレン50～99.95モル%との重合体（I）。たとえば官能基を有する

ポリテトラフルオロエチレン（反応性 P T F E）。

(II) 官能基含有含フッ素エチレン性单量体 (a) を单量体の全量に対して 0.05 ~ 50 モル% 含み、さらに該 (a) を除く单量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン 85 ~ 99.7 モル% と前記式 (3) :

$$C F_2 = C F - R_f^3 \quad (3)$$

[式中、 R_f^3 は $C F_3$ または $O R_f^4$ (R_f^4 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基である) を表わす]

で示される单量体 0.3 ~ 15 モル%との重合体 (II)。たとえば官能基を有するテトラフルオロエチレン - パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 重合体 (反応性 P F A) または官能基を有するテトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン重合体 (反応性 F E P)。

(III) 官能基含有含フッ素エチレン性单量体 (a) を单量体の全量に対して 0.05 ~ 50 モル% 含み、さらに該单量体 (a) を除く单量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン 40 ~ 80 モル%、エチレン 20 ~ 60 モル%、その他の共重合可能な单量体 0 ~ 15 モル% との重合体 (III)。たとえば官能基を有するエチレン - テトラフルオロエチレン重合体 (反応性 E T F E)。

またこれらの具体例としてあげた官能基含有含フッ素重合体 (A) は、200°C 以上の高い融点をもち、官能基含有含フッ素重合体 (A) の微粒子が分散されてなる、官能基含有含フッ素重合体 (A) と金属酸化物 (B) からなる被膜を作製する際、高温での焼成においても溶融せず、被膜中で微粒子の形態を保持することができるところから好ましい。

本発明において用いることができる官能基含有含フッ

素エチレン性重合体（A）は、前記の官能基含有含フッ素エチレン性单量体（a）と、エチレン性单量体（b）を周知の重合方法で共重合することによってうることができる。なかでも主としてラジカル共重合による方法が用いられる。すなわち、重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

また、本発明は、マトリックスである金属酸化物（B）と官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子からなる被膜であって、該被膜に該微粒子が分散してなる前記金属酸化物被膜にも関する。

本発明においてえられる被膜中でマトリックスを形成する金属酸化物（B）は、たとえば金属の有機化合物や金属の無機化合物を出発原料とし、後述する溶剤（C）中で加水分解、重縮合によってえられるものなどが好ましい。

このようにしてえられる金属酸化物（B）としては、目的や用途により種々のものを用いることができるが、たとえば元素周期表における

I a 族 : L i 、 N a 、

I b 族 : C u 、

I I a 族 : C a 、 S r 、 B a 、

I I b 族 : Zn、
I I I a 族 : Y、
I I I b 族 : Al、Ga、
I V a 族 : Ti、Zr、
5 I V b 族 : Si、Ge、
V a 族 : V、Ta、
V b 族 : P、Sb、
V I a 族 : W、
ランタニド族 : La、Nd

10 などの金属 (M) の酸化物があげられ、また、2価以上の金属であって、アルキル基、含フッ素アルキル基、アミノ基やエポキシ基、ヒドロキシル基などの官能基を有しているアルキレン基などの有機基 (R) が金属 (M) に直接結合した金属酸化物 (R-MO) も用いることができる。より具体的な金属酸化物 (B) としては、後記するものがあげられる。

20 前記金属 (M) は、目的、用途により種々選択できるが、透明で硬度が高く、耐久性に富んだ被膜を形成できる点から Si、Al、Ti または Zr から選ばれるものが特に好ましい。

本発明において後述する基材表面上に形成される被膜中の官能基含有含フッ素エチレン性重合体 (A) と金属酸化物 (B) の割合 (体積比) は、(A)/(B) が 1 ~ 85/99~15、特に透明性、被膜強度の点から 5 ~ 75/25~95 であるのが好ましい。官能基含有含フッ素重合体 (A) が多すぎると被膜の透明性が低下したり被膜がもろくなったりする。逆に少なすぎると撥水性、非粘着性、防汚性といったフッ素樹脂本来の優れた

性能が低下する。

本発明における被膜は、いわゆるゾルーゲル法で作製した金属酸化物被膜であって、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子と前記金属酸化物（B）
5 の前駆体である金属酸化物ゾル（B-1）（ゲル化前の加水分解物または低分子縮合体）と溶剤（C）とからなる被覆用組成物を基材に適用することにより形成できる。

したがって、本発明はかかる被覆用組成物にも関する。

本発明の被覆用組成物に用いることができる溶剤（C）
10 としては、種々のものがあげられるが、金属酸化物ゾル（B-1）溶液を均質に調製することができる点から、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類、また加水分解を促進するための水などから選ばれるものが主として用いられる。
15

なお、これらの溶剤に不溶な金属化合物を金属酸化物ゾル（B-1）（つまり金属酸化物被膜）の出発原料として用いるばあい、エチレングリコール、エチレンオキサイド、トリエタノールアミン、キシレンなどを用いてもよい。また、被膜のき裂などを防ぐためにホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、シュウ酸、その他の高沸点溶剤などを使用してもよい。

本発明の被覆用組成物において、官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）、金属酸化物ゾル（B-1）および溶剤（C）の各成分の組成比率は、目的、用途により適宜選択されうるが、官能基含有含フッ素重合体（A）と金属酸化物ゾル（B-1）の合計量に対し、官能基含有含フッ素重合体（A）1～85重量%、金属酸化物ゾ

ル (B-1) 15~99重量%であり、官能基含有含フッ素重合体 (A) 10~75重量%、金属酸化物ゾル (B-1) 25~90重量%であることがさらに好ましい。

また、組成物全体に占める官能基含有含フッ素重合体 (A) と金属酸化物ゾル (B-1) の合計量は、0.1~70重量%であり、好ましくは0.5~50重量%である。

本発明の被覆用組成物において、官能基含有含フッ素エチレン性重合体 (A) は、微粒子であることが好ましく、塗布後の金属酸化物被膜中に微粒子の形態で分散しており、特に耐摩耗性および撥水性に優れた被膜を与えることができる。

官能基含有含フッ素エチレン性重合体 (A) の微粒子の平均粒子径は、0.01~1.0 μm 程度であり、好ましくは0.6 μm 以下であり、この範囲内において特に透明性を必要とするばあい0.4 μm 以下であることが好ましく、また、被覆用組成物の分散安定性、貯蔵安定性、さらに被膜の透明性を必要とするばあい0.2 μm 以下であることがもっとも好ましい。

これらの官能基含有含フッ素重合体 (A) の微粒子は、種々の方法で製造されるが、粒子径を細かく、また均一に制御できることから、乳化重合法によって製造することが好ましい。このばあい、乳化重合によってえられた官能基含有含フッ素重合体 (A) の水性ディスパージョンを、予め作製しておいた金属酸化物ゾル (B-1) 溶液に直接混合するか、または官能基含有含フッ素重合体 (A) の水性ディスパージョンを含む溶剤中で前記金属化合物の加水分解、重縮合を行なうことにより、本発明

の被覆用組成物をうることができる。

なお、本発明の被覆用組成物には、たとえば界面活性剤、顔料、染料、増粘剤などの添加剤を用いることができる。

5 本発明における被膜は、前記官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子および金属酸化物ゾル（B-1）を含む前記被覆用組成物（ゾル溶液）を、後述するガラス、陶器などのセラミックスや金属、合成樹脂などの各種基材に塗布し、焼成（ゲル化）すること（すなわち、ゾルーゲル法）により、金属酸化物ゾル（B-1）の重縮合がさらに進み、硬質で高強度の金属酸化物（B）の被膜が形成され、その被膜中に含フッ素重合体（A）が粒子状で均一に分散した金属酸化物被膜となったものである。

15 本発明の金属酸化物被膜は、含フッ素重合体（A）の微粒子が該被膜内部まで均一に分布しているため、該被膜表面が摩耗され、削れたとしても、該被膜内部までフッ素樹脂の優れた特性（撥水性など）を發揮し、この特性が低下しないものである。

20 前記焼成は、前記金属酸化物被膜中に粒子状で均一に分散させるために、含フッ素重合体（A）の融点以下で行なうことが好ましい。しかし、溶融粘度が高く溶融しないもの（たとえばPTFEなど）を微粒子として用いるばあい、含フッ素重合体（A）の分解温度を超えない限り、融点以上でも焼成することができる。

25 本発明の金属酸化物被膜は、目的、用途により異なるが、0.01～100μmである。

さらに本発明は、前記被膜の製法にも関する。前記被

膜は、たとえば金属アルコキシド、金属アセチルアセテート、金属カルボキシレート、金属硝酸塩、金属塩化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を出発原料とし、加水分解および縮合反応によりえられる金属酸化物ゾル（B-1）と乳化重合法によりえられる官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子を含む水性ディスパージョンを用いることによって製造でき、

（1）金属酸化物ゾル（B-1）と該水性ディスパージョンを混合してコーティング液を調製するコーティング液調製工程、

（2）該コーティング液を基材に塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程および

（3）該塗膜を焼成して該官能基を有している官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子が分散してなる被膜を形成する被膜形成工程をへる被膜の製法である。

（金属酸化物ゾル溶液の調製）

前記金属酸化物ゾル（B-1）は、相当する金属アルコキシド、金属アセチルアセテート、金属カルボキシレート、金属硝酸塩、金属塩化物またはこれらのうちの2種以上の加水分解、重縮合により調製することができる。

これらのうちでも金属アルコキシドが、反応性に富み、加水分解と重縮合反応を受けて、金属-酸素結合を有している重合体（金属酸化物）を生成しやすいため好ましい。

適当な金属アルコキシドがないばあい、すなわち、合成が困難であったり、金属アルコキシドが一般的に使用する水、アルコールなどの溶剤に不溶なばあい（たとえば銅のアルコキシドなど）、金属アセチルアセテートや

金属酢酸塩などのカルボン酸塩、オキシ酸塩などを使用することができる。

さらに適当な金属アルコキシドやその他の有機金属化合物がないばあい、金属硝酸塩や金属塩化物、金属酸化物などの無機金属化合物を用いることができる。
5

金属アルコキシドは、 $M(O\text{---}R)_n$ （式中、Mは金属、Rはアルキル、nは該金属の原子価に相当する数値である）で示される化合物であり、一般に金属Mは、最終的にえられる相当する金属酸化物を含む被膜の目的、用途
10により適宜選択することができ、アルキル基Rは、溶剤に可溶であるかないか、加水分解反応性、重縮合反応性などを左右するため、これらのこと考慮して目的に応じて選択することができる。

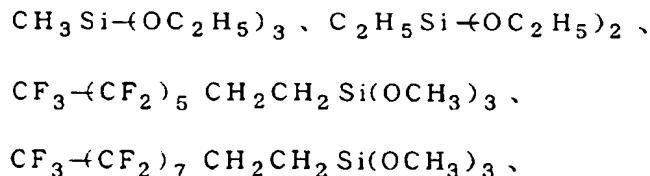
金属アルコキシドは、具体的には

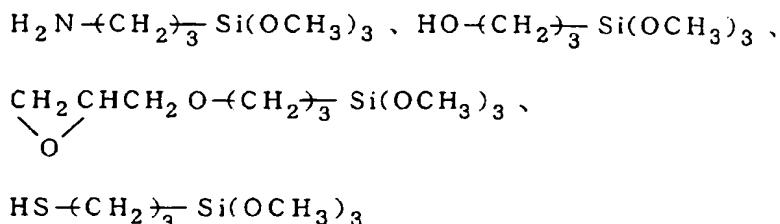
- 15 LiOC₂H₃、NaOC₂H₃、
Cu(OC₂H₃)₂、
Ca(OC₂H₃)₂、Sr(OC₂H₅)₂、
Ba(OC₂H₅)₂、
Zn(OC₂H₆)₂、
20 Y(OC₄H₉)₃、
B(OC₂H₃)₃、
Al(OC₂H₃)₃、Al(OC₂H₅)₃、
Al(iso-OC₃H₇)₃、Al(OC₄H₉)₃、
Ga(OC₂H₅)₃、
25 Ti(OC₂H₃)₄、Ti(OC₂H₅)₄、
Ti(iso-OC₃H₇)₄、Ti(OC₄H₉)₄、
Zr(OC₂H₃)₄、Zr(OC₂H₅)₄、
Zr(iso-OC₃H₇)₄、Zr(OC₄H₉)₄、

S i (O C H₃)₄、S i (O C₂H₅)₄、
 S i (iso-O C₃H₇)₄、S i (t-O C₄H₉)₄、
 G e (O C₂H₅)₄、
 P b (O C₄H₉)₄、
 5 P (O C H₃)₃、S b (O C₂H₅)₃、
 V O (O C₂H₅)₃、T a (O C₃H₇)₅、
 W (O C₂H₅)₆、
 L a (O C₃H₇)₃、N b (O C₂H₅)₃、
 L a [A l (iso-O C₃H₇)₄]₃、
 10 M g [A l (iso-O C₃H₇)₄]₂、
 M g [A l (sec-O C₄H₉)₄]₂、
 N i [A l (iso-O C₃H₇)₄]₂、
 (C₃H₇O)₂Z r [A l (O C₃H₇)₄]₂、
 B a [Z r₂(O C₂H₅)₉]₂
 15 などがあげられる。

さらに金属アルコキシドとしては、金属にアルコキシリ基のみが結合した化合物のみならず、アルコキシリ基の一部をメチル基、エチル基などのアルキル基で置換した化合物、含フッ素アルキル基で置換した化合物、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシリ基、メルカプト基などの官能基を有しているアルキレン基で置換した化合物も用いることができる。

これらの具体例として、





などがあげられる。

その他、有機金属化合物としては、金属アセチルアセトネートたとえば $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_2\text{COCH}_3)_4$ 、
 $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_2\text{COCH}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_2\text{COCH}_3)_2$ 、
 金属カルボキシレートたとえば $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、
 $\text{Y}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ 、 $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ などがあげられる。

また、無機金属化合物としては、金属硝酸塩たとえば
 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、金属オキシ塩化物たとえば ZrOCl_2 、 AlOCl 、金属塩化物たとえば TiCl_4 などがあげられる。また、フュームドシリカなどの金属酸化物を用いて、再びゾル化して、ゾルゲル法を適用することもできる。

金属酸化物ゾル（B-1）溶液の調製は、まず目的の金属酸化物の金属に相当する金属化合物を前記にあげた化合物のうちから選択し、アルコール系の溶剤に溶解する。このばあい、金属化合物は前記溶剤に均一に溶解することが望ましく、溶解する金属化合物を選択することが好ましい。

この金属化合物溶液に、水および酸またはアルカリを触媒として加えることにより、加水分解、重縮合がおこり、金属酸化物の粒子が生成し、金属酸化物ゾル（B-1）

1) の溶液がえられる。

前記触媒としての酸は、たとえば塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸などが一般的に用いられ、前記触媒としてのアルカリは、たとえば処理後揮発によって除去できる
5 アンモニアが好ましく用いられる。

金属酸化物ゾル溶液を調製するときの反応温度は、金属の種類、用いる金属化合物の種類、目標とするゾルの重合度などによって異なるが、一般的に室温～100℃、好ましくは室温～80℃程度であり、固形分含量は0.
10 5～50重量%であることが好ましい。

また、ばあいによっては、水や触媒を加えないで、空気中の水分で除々に加水分解、重縮合させ、金属酸化物ゾル（B-1）を調製することも可能である。

（官能基含有含フッ素重合体（A）水性ディスパージョンの調製）
15

金属酸化物ゾル（B-1）と混合する官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子は、種々の方法で製造できる。

具体的には、

（イ）懸濁重合法などでえられた官能基含有含フッ素重合体（A）の粉末を微粉碎し、金属酸化物ゾル（B-1）溶液へ、界面活性剤などとともに加えて均一に混合する方法（このばあい、ディスパージョンと同時に後記コーティング液ができる）、
20

（ロ）乳化重合法により重合と同時に官能基含有含フッ素重合体（A）の水性ディスパージョンを製造する（このばあい、直接、金属酸化物ゾル（B-1）溶液と混合することができる）方法などがあげられるが、生産性や品質面（小粒径化や、均一粒径化）から、乳化重合法に
25

より水性ディスパージョンを調製し、水性ディスパージョンの状態で直接、金属酸化物ゾル（B-1）溶液に混合することが好ましい。混合する官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子の水性ディスパージョンは、通常15～70重量%の固形分含量を有し、好ましくは5～50重量%である。

（コーティング液の調製工程）

官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子を含む金属酸化物ゾル（B-1）溶液（コーティング液）を調製する方法として、

- （ハ）官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子を含む水性ディスパージョンを含むアルコール溶液中で金属化合物を加水分解および重縮合させ、金属酸化物ゾル（B-1）を形成し、コーティング液を調製する方法、
15 （ニ）予め加水分解、重縮合により調製した金属酸化物ゾル（B-1）溶液と官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子を含む水性ディスパージョンを混合し、コーティング液を調製する方法
のいずれかを採用することができる。

本発明者らは、官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子を含むディスパージョンは、この重合体が有している官能基の効果により、アルコール系や他の非水系溶剤に対し、高い分散安定性を有し、前記いずれかの方法によるコーティング液の調製工程においても、微粒子の沈降や凝析などを起こさないことを見出した。また、塗布に先立ち、目標の膜厚、基材の種類や形状により、コーティング液の固形分濃度を調整したり、増粘剤の添加などによるコーティング液の粘度の調整を行なってもよい。

(塗布工程)

目的や用途によって、ガラスや金属だけでなく樹脂、セラミックスなどの後述する種々の基材に塗布することができる。

5 塗布法としては、ディッピング、スピンドルコート、スプレー、ハケ塗り、ロールコートなど公知の塗布手段で行なうことができる。

(焼成工程)

塗膜を焼成して官能基含有含フッ素重合体(A)の微粒子が分散してなる被膜を形成する。通常、焼成に先立って水や溶剤を除去する乾燥工程が行なわれる。乾燥は、通常室温～100℃、好ましくは室温～80℃程度で行なう。

焼成は、目的、用途、官能基含有含フッ素重合体(A)の種類によって異なるが、100℃以上、含フッ素重合体(A)の分解温度未満、好ましくは150℃以上、官能基含有含フッ素重合体(A)の融点未満で行なわれる。100℃以下で行なうと、金属酸化物の縮重合(ゲル化)が充分に進行しないため、架橋が不充分であり、高硬度、高強度の被膜がえられにくい。

また、官能基含有含フッ素重合体(A)の分解温度を超えると、発泡や着色のみでなく、撥水性などのフッ素樹脂の優れた特性が失なわれる。

また、金属酸化物(B)と官能基含有含フッ素重合体(A)の微粒子からなる被膜中に、官能基含有含フッ素重合体(A)を粒子状で分散させるために、焼成は官能基含有含フッ素重合体(A)の融点以下で行なうことが好ましい。しかしながら、溶融粘度が高く、溶融しない

もの（たとえば PTFE などのようなもの）を微粒子として用いるばあい、官能基含有含フッ素重合体（A）の分解温度を超えない限り、融点以上でも焼成することができる。

5 本発明の官能基を有している官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子と金属酸化物（B）と溶剤（C）からなる被覆用組成物において、前記微粒子は、撥水性、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐熱性を有するため、多機能性被覆用組成物とすることことができ、さらに該組成物を基材に塗布し、焼成することにより、特に撥水性、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐熱性に優れた被膜を基材に形成することができる。

本発明における官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子としては、一般的に含フッ素重合体（A）自体の対水接触角が 80 度以上、特に 95 度以上のものが好ましい。また、金属酸化物（B）と官能基含有含フッ素重合体（A）の微粒子からなる被膜中で、該微粒子の形状を保持するためには、高温での焼成工程において、熱分解や溶融しない含フッ素重合体が好ましく、詳しくは融点が 150 °C 以上、好ましくは 200 °C 以上、特に好ましくは 250 °C 以上のものが用いられる。

特に撥水性、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐熱性に優れた被膜を与える含フッ素重合体（A）としては、具体的には前述の重合体（I）、（II）、（III）などが特に好ましくあげられる。

また、これらの含フッ素重合体（A）中の官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）の含有率は、0.1 ~ 1.0 モル % であることが特に好ましい。

かくして本発明においては、前記被膜が撥水性、防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐熱性を有することから、前記被膜と基材とからなる多機能性複合材をうることができる。したがって、本発明はかかる多機能性複合材にも関する。

本発明における被膜を形成することのできる基材としては、金属系基材、非金属系無機基材、合成樹脂基材などがあげられる。

金属系基材の金属には金属および2種以上の金属による合金類、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩類も含まれる。そのなかでも金属および金属酸化物、合金類が接着性においてより好ましい。

金属系基材の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、スズ、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなど金属や金属化合物およびこれらの2種以上からなる合金類などがあげられる。

合金類の具体例としては炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パマロイなどの合金鋼、Al-Ci、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、黄銅、青銅（ブロンズ）、ケイ素青銅、ケイ素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、ニッケルマンガン（Dニッケル）、ニッケルーアルミニウム（Zニッケル）、ニッケルーケイ素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハスティロイなどのニッケル合金などがあげられる。

さらにアルミニウム系金属については、純アルミニウ

ム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの铸造用または展伸用の
5 アルミニウム合金を用いることができる。

さらにまた鉄系金属としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、铸鐵類などを用いることができる。

10 また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、溶融メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シェラダイジング、溶射などを施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩被膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を施した基材へも接着できる。

さらに、被膜との接着性をさらに向上させることを目的として、金属基材表面をリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイアースクラッチ、ヘアーライン処理などの表面粗面化処理を施してもよく、意匠性を目的として、金属表面に、着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

25 また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金系基材のはあい、その表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させ

たもの（アルマイド）や、その他前述の表面処理を施したものも用いることもできる。

さらに前述と同様に、表面に他の金属をメッキしたものの、たとえば溶融亜鉛メッキ鋼板、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの、クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化被膜を形成させたもの、電気的防食法を施したもの（たとえばガルバニック鋼板）などでもよい。

非金属系無機基材としては、たとえばガラス類、陶器、磁器などがあげられる。

ガラス類は特に組成は限定されず、石英ガラス、鉛ガラス、アルカリガラス、無アルカリガラスなどがあげられる。

合成樹脂基材としては、たとえばアクリル樹脂、ポリカーボネート、人工大理石、耐熱エンジニアリングプラスチック、熱硬化性樹脂などがあげられる。

また、本発明における前記基材の形状は、シート、フィルム、チューブ、パイプ、板、管、棒その他の異形であってもよいが、製品加工性のために最終製品と同じ形状または最終製品に近い形状であるのが好ましい。

前述のようにしてえられる本発明の多機能性複合材は、撥水性だけでなく、優れた防汚性、非粘着性、滑動性、耐候性、耐熱性を有することから、さらに官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子が良好な界面接着性をもってマトリックスである金属酸化物（B）からなる被膜中に均一に分散し、かつ該被膜が充分な硬さ、

透明性および接着性を有することから、用途に応じて各種機能性複合材として、また特定の物品用の複合材として、多方面にわたって適用することができる。以下に、本発明の多機能性複合材の実施の形態について詳しく説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施の形態1（撥水性複合材）

従来から、水のある場所、たとえば炊事場で用いられる調理機器や食器などには、洗浄の際に表面に水が付着するが、乾燥しやすいように水をはじく性能をもたせること、すなわち撥水性の材料を使用することが要請されている。また自動車の分野においては、雨天時などの視界を良好にすべく、車のフロントガラスやサイドミラーが水滴をはじくように、これらの部位にも撥水性の材料を使用することが要請されている。

撥水性の材料としてはフッ素系材料、特に含フッ素樹脂が最も一般的であり、また現実にも使用されている。

しかし、前記含フッ素樹脂は、その優れた非粘着性に起因して、金属またはガラスなどの基材との接着性が充分ではないという本質的な問題がある。

こうした要請に対し、たとえば調理機器などに用いる複合材に、耐熱性、耐薬品性、耐蝕性、耐候性、表面特性（非粘着性、低摩擦性など）、電気絶縁性などに優れている含フッ素重合体が炊飯器やホットプレートなどの調理機器の加熱面などに適用されている。しかし含フッ素重合体はその優れた非粘着性に起因して金属表面との接着性が充分ではなく、（1）接着剤を用いるか、（2）基材表面にサンドブラストや電気化学的な方法でエッチ

シグを行ない、表面に凹凸を設け、投錨（アンカー）効果で接着を行なう必要がある。

しかし、（1）のように接着剤を用いる方法では、耐熱性があつて、透明で高い接着力を有する接着剤がないため、また、（2）のように基材表面に凹凸を設ける方法では凹凸の生成により表面を著しく荒らすことになり、ガラス基材の透明性や金属系基材の金属光沢などの色調を活かすことができないという意匠性の問題がある。さらに、仮に、透明な接着剤が開発されたとしても、加熱調理面などの表面の被膜を構成する含フッ素重合体は柔らかいため、たとえば長時間使用中または、ヘラやタワシなどを用いて洗浄するうちに表面の被膜に傷がついて透明性や意匠性が低下したり、また、たとえばフロントガラスのワイパーなどによる摩耗により含フッ素重合体本来の非粘着性や撥水性が低下したりする。

これらを解決する試みとして含フッ素重合体からなる被膜にガラス系やアルミニウム系などの無機充填材を添加して硬さを付与することが行なわれているが、被膜がもろくなったり、透明性や意匠性などを低下し、そもそも撥水性自体も低下してしまうという問題があった。

こうした問題に対し、前述の提案（特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報、特開平5-51238号、特開平6-329442号、特開平6-340451号、特開平7-102207号、特開平7-157335号各公報）がなされている。

しかし、前述のとおり、これら従来のゾルーゲル法に

よっても、透明性に優れ、かつ非粘着性、耐摩耗性、耐熱性、撥油性、耐傷付き性に優れた撥水性の被膜はえられない。

本発明の被覆用組成物を基材に適用してえられる撥水性複合材は、第1に優れた撥水性を長期間維持できることから、第2に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が良好な界面接着性をもって金属酸化物(B)からなる被膜中で均一に分散し該被膜が充分な硬さ、透明性および接着性を有することから、第3に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)および金属酸化物(B)からなる被膜が良好な耐熱性、耐摩耗性、耐傷付き性、非粘着性、撥水性および抗菌性などを有することから、各種物品、機器や器具、建材などに用いることができる。

本発明によれば、(a)ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~50モル%と
(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50~99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が金属酸化物(B)層中に分散している被膜を基材表面に有する撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1)：

$$C_X_2 = C_X^1 - R_f - Y \quad (1)$$

(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、

カルボキシエステル基またはエポキシ基、XおよびX¹は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性单量体である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(I)である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(II)である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(III)である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がケイ素の酸化物である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がアルミニウムの酸化物である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がチタニウムの酸化物である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が金属系基材である前

記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が非金属系無機基材である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がガラス基材である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がコンクリートからなる前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がセメントからなる前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がタイルからなる前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が陶板からなる前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が合成樹脂基材である前記撥水性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記撥水性複合材を用いてなる自動車用ガラスを提供することができる。

なお、本発明の撥水性複合材においては前記被覆用組成物、被膜およびその製法についての記載が原則として適用できるが、以下、特に好ましい態様について説明する。

本発明の撥水性複合材の基材として、前記基材のうち、金属系基材としては、アルミニウム、ステンレス、鉄、チタンなどの鋼板およびこれらに溶融亜鉛メッキ、アルミニウムメッキなどを施したメッキ鋼板、クロム酸、リン酸などの酸化処理をした化成処理鋼板、陽極酸化を施したアルマイト処理鋼板などのものが通常用いられている。

また、非金属系無機基材としては結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、複層ガラスなどのガラス系基材、タイル、大型陶板、セラミックパネル、レンガなどの窯業系基材、御影石、大理石などの天然石、高強度コンクリート、ガラス繊維強化コンクリート（GRC）、炭素繊維強化コンクリート（CFRC）、軽量気泡発泡コンクリート（ALC）、複合ALCなどのコンクリート系基材、押出成形セメント、複合成形セメントなどのセメント系基材、その他石綿スレート、ホーロー鋼板などのものが通常用いられている。

さらにまた、合成樹脂基材としてはポリカーボネート、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、人工大理石（不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂を主体とする）、その他塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂またはウレタン樹脂を塗装した塗装鋼板などが用いられている。

なかでも、透明性が要求される部分には非金属系無機基材のガラス類、合成樹脂基材のアクリル樹脂やポリカーボネートなどが通常使用されている。

前記撥水性複合材における金属酸化物被膜の膜厚は、適用する機器や器具の種類や部位により異なるが、0.01～100μmであり、好ましくは0.01～50μmであり、特に好ましくは0.02～20μmである。

本発明の撥水性複合材を用いることのできる好適な機器や器具、建材およびその部分を以下に具体的に分野別に列挙するが、これらのみに限られるものではない。

[1] 調理機器および調理器具（食器も含む）

調理機器や器具は特に撥水性が要求されるものである。

以下、それらの代表例をあげるがこれらのみに限られるものではない。

① ジャーおよびポット

5 (a) 電気式湯沸かし機などを含む電気ポットの内面および内蓋など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性（湯垢に対する防汚性）、耐熱水性および抗菌性を特に効果的に利用することができる。

10 (b) ガスおよび電気炊飯器、ならびに洗米機構を有する炊飯器などの内釜内面ならびに内蓋など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性（御飯粒、焦げつきに対する）防汚性および耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにたわしなどでの洗浄時の被膜の摩耗、傷つきなどによる性能低下を改善できる。

15 ② 調理機器

(a) フライパン、バット、調理用・家庭用手動ミキサー、ざる、包丁、パン用モルダー、パン用リバースシート、パン用分割丸め機などの表面ならびにボールおよび米びつなどの内面、前記ミキサーにあってはその羽根など

20 これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）、防汚性および耐熱性を特に効果的に利用することができる。さらに金属ヘラなどでの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

25 (b) 家庭用電気食品粉碎機、電気フードクラッシャー、台所電気式肉ひき機、台所用電気式ブレンダーおよび台所用電気式ミキサーなどの電気式フードプロセッサーな

どの内面ならびに羽根など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性（野菜や肉汁に対する）および防汚性を特に効果的に利用することができる。

5 ③ガステーブル

(a) ガスボンベ組込式ガスコンロなどのガスコンロの天板、側面、表面およびそれらの汁受皿覆いの表面など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性（油汚れに対する）、耐熱性および透明性（色、模様などに関する意匠性）を特に効果的に利用することができ、さらにたわしなどで磨いたばあいの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

④トースター、レンジなどを含むオープンレンジ類

(a) 業務用オープン、電気オープン（業務用を含む）、業務用温蔵庫付電気オープン、業務用炊事オープン、業務用炊事レンジなどのオープン（台所用レンジ）、業務用パン焼きがま、家庭用自動パン焼き器などの製パン用オープン、トースター、パン用トースターなどの電気オープントースターおよび業務用電子レンジ、電子オープンレンジなどの電子レンジの内面（金属部分）ならびにレンジ用パンなど

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性（油や焦げつきに対する）、防汚性、耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

(b) 前記(a)にあげたオープンレンジ類の扉内面など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水

性、非粘着性、耐熱性、透明性、および電子レンジのばかりは耐エネルギー線性を特に効果的に利用することができる。

⑤鍋および釜

5 (a) ガラス鍋、ホーロー鍋、アルミ鍋、電気式揚げなべ、電気てんぷら鍋、電気式圧力なべおよび電気式圧力シチューなべなどの鍋ならびに釜などの内面など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れ、前記揚げなべおよびてんぷら鍋にあっては油に対する）および耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

(b) 前記(a)にあげた鍋および釜の蓋など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ前記(a)にあげた性質のほか、透明性を特に効果的に利用することができる。

⑥生ごみ処理機

家庭用調理くず処理機、生ごみの堆肥化装置などの調理くず（廃棄物）処理機の内面など

20 これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性および防汚性を特に効果的に利用することができ。

⑦その他の加熱調理機器

(a) ホットプレートの加熱面および蓋など

25 これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）、耐熱性および蓋にあっては透明性を特に効果的に利用することができ、金属へらなどの摩耗や、傷つきによる

性能低下、外観悪化を改善できる。

(b) 電磁レンジ、電磁コンロなどの電磁調理機の調理面など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性、耐熱性および透明性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

(c) 業務用食品蒸器などの電気蒸し器などの内面、扉内部および蓋など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性、防汚性、耐熱性および耐スチーム性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

(d) 業務用茹で麺器の内面および蓋など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性、防汚性、耐熱性および耐熱水性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

(e) 業務用調理焼物器の内面、内面(金属部分)、扉内面およびレンジ用パンなど

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性(焦げつき、こびりつき汚れに対する)および耐熱性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

(f) 業務用食器、食缶洗浄機などの内面など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性、防汚性および耐熱水性を特に効果的に利用することができる。

(g) 業務用温蔵庫の内面および扉内面など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、非粘着性、防汚性、透明性および耐熱性を特に効果的に利用することができる。

5 さらに、本発明の撥水性複合材を好ましく適用できる前記以外の調理機器としてはつきのようなものもあげられる。

前記①(b)の範囲のものとして、粥調理機、ライスウォーマーなど。

10 前記②(a)の範囲のものとして、各種調理用具（薄切り用など）、調理道具、調理機械器具、調理用装置（食品用など）、調理用鉄板、調理用機器および設備、バーベキュー用具、食品加工機械器具（加圧装置付きなど）、チョコレート製造機およびそれに付随する原料処理用温調器具など。

15 前記②(b)の範囲のものとして、合成調理機、ベジタブルスライサー、フードスライサー、ピーラー、サイの目カッター、フードカッター、ミートチョッパー、ミートスライサー、ミートテンダライザー、カッターミキサー、ミキサー、フードミキサー、ブレン、りんご調理機、連続割卵機、豆腐切断食品成形機、パン粉付け機、野菜洗浄機など。

20 前記③の範囲のものとして、ローレンジ、テーブルコンロ、電気レンジ、ガスレンジ、ガステーブル、電気テーブルなど。

25 前記④の範囲のものとして、ガスサラマンダー、電気サラマンダー、コンベクションオーブン、製パン製ホイロなど。

前記⑤の範囲のものとして、中華なべ、片手なべ、両手なべ、ガスフライヤー、天ぷらフライヤー、オイルフィルターユニット、そば鍋、回転鍋など。

前記⑦の範囲のものとして、ぎょうざ焼き器、電磁ローレンジ、ガス蒸器、蒸気蒸器など。

[2] 建材

建材についても撥水性が要求される。以下、各建材について、撥水性に加えて奏される効果に触れつつ例示する。

10 ① 建築用ガラス

建築用ガラス、建築用磨き板ガラス（窓ガラス）、ステンドグラスの窓、風防ガラス、遮光割合調節機能をもつガラスなど。

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ透明性、飛散防止性、防汚性、難燃性を特に効果的に利用することができる。

② 外壁材、屋根材および内外装材（金属製）

（a）壁用金属製外装建材のほか、金属性建築材料、建築用金属製内外装パネル、金属製フェンス、金属製タイルおよび金属製建築板など

（b）金属製屋根材のほか、ソーラーシステム内蔵屋根材など

（c）金属製開扉のほか、金属製格子、金属製シャッター、金属製柵および金属製ポーチ（建築用）など

（d）金属製ブラインド（野外用、屋外用）、とい、サッシおよび雨戸など

（e）金属製天井板のほか、金属製床タイル、塩化ビニル化粧シートを表面にコーティングした金属製壁板など

(f) その他自動車用金属製駐車設備、一般的な金属製美術品など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性（意匠性）を特に効果的に使用する
5 ことができる。

③外壁材、屋根材および内外装材（非金属無機製）

(a) セグメント状またはタイルもしくはスライスした
天然石を貼り付けたコンクリートブロック、セグメント
状または表面がゴム素材からなるコンクリート舗装板、
10 GRC（繊維補強コンクリート）製壁材などの補強され
ていてもよいコンクリート板

(b) 表面がタイル調のセメントなどのセメント押出成形物。

(c) 人造石材などの建築用石材。

15 (d) 建築用タイル、ラスター釉タイル、床タイル、セラミックタイルおよび陶磁製ボーダータイルなどのタイル

(e) 非金属製の建築用外装材、建築材、建築用パネル
および建築用壁タイルなどの建築用ならびに壁用外装材

20 (f) ソーラーシステム内蔵セラミック製屋根材などの屋根材

(g) 墓碑、墓標などの墓石

(h) 石、コンクリートまたは大理石製の小像、小立像、像、胸像およびその他の美術品

25 これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ耐候性、防汚性、防水性、透明性（意匠性）、加工性、密着性、前記(c)についてはさらに耐摩耗性、ならびに前記(g)および(h)についてはさらに風化防止性を特

に効果的に利用することができる。

④外壁材、屋根材および内外装材（樹脂性）

(a) 床板および天井板など

(b) 格子、とい、室内用を含むブラインドおよび扉など

(c) コンクリート用プラスチック製パネル

(d) 建築用ガスケット

(e) 防虫、紫外線・熱線遮断および飛散防止用フィルム付きカーテン、覆いならびに日よけなど

(f) 石または表面に石の模様を付したポリ塩化ビニル製床材

(g) ソーラーシステム内蔵プラスチック製屋根材

(h) 隙間を有し、かつ水はけ可能な組合わせ式ポリビニルクロライド製タイル

(i) 合成樹脂製サッシ

(j) カウンター、家具、しきい、壁板、バックスplash、はば木、浴室およびシャワー室などの囲い壁用の化粧板

(k) 洗面所、シャワー室、トイレ室、便所、移動式簡易便所、簡易公衆便所などの組立セット

(l) サウナ室、車庫などの組立てセット

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、密着性を特に効果的に利用することができる

⑤外壁材および屋根材（木製）

(a) 家庭用具の製造用木材、ベニヤ板、木製パネルなどの建築用木材板および化粧板など

(b) 木製フェンス、室内取付用ドアおよび木製窓枠など

ど

(c) 合板の裏面にゴム製弹性材を貼り付けてなる木製建材

(d) 木製の建築用組立てセット

5 これらにおいても、本発明の撥水性複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性および密着性を特に効果的に利用することができる。

⑥ 家具

10 (a) ガラスショーケース、ワゴン、商品陳列用ワゴン、商品陳列用パネル、商品陳列台、食事運搬用ワゴン、花台など

(b) 棚、つい立て、机、長いすおよび整理だんす用棚板など

(c) 金属製または各種基材からなる電話ボックス。

15 これらにおいても、本発明の撥水性複合材のもつ防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、前記(c)についてさらには貼り紙付着防止性、密着性、耐摩耗性を特に効果的に利用することができる

⑦ 家庭用または業務用住設

20 (a) ガステーブル、レンジフードおよび換気フードなど

(b) セントラルヒーティング用、換気装置用および空気調和装置用などの金属製ダクト

25 これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ防汚性、加工性および密着性を特に効果的に利用することができる。

⑧ 住宅設備機器

(a) 台所用レンジ（オープン）、流しなどを含むシス

テムキッチン

- (b) 電気、ガスおよび石油湯沸器（瞬間湯沸器を含む）
(c) 取付け用洗面台、洗面化粧台、家庭用洗髪機、洗髪機能を有する洗面化粧台、洗面台用洗面器、天板付洗面器および出窓式洗面台などの洗面台
5 (d) 水洗用便器、車用小型用便器、小便用便器、尿中成分測定装置付便器および幼児用便器などの便器、温水洗浄機能付便器、脱臭装置および付便座などの便座、ならびに水洗便器用水タンク
10 これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ防汚性、意匠性（透明性）、加工性、耐摩耗性および抗菌性を効果的に利用することができる。
(e) シャワー室、家庭用サウナおよび業務用サウナバスなどを含む浴室にて用いられるライニング、簡易浴槽および気泡発生装置付浴槽などの浴槽、浴槽に取付ける取手、石鹼置などの浴室用家具
15 (f) その他エスカレーター、およびエレベーター（個人住宅用を含む）など
これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ防汚性、意匠性（透明性）、加工性、前記（a）、（b）および（e）についてはさらに耐熱性、前記（c）～（e）についてはさらに耐摩耗性、前記（f）についてはさらに滑り性または防錆性を特に効果的に利用することができる。
20 ⑨ 土木
(a) バス停留所用標識、街路用標識およびガードレール取付用標識などの標識
(b) 発行式信号機および機械式信号機などの信号機
25

- (c) 各種基材からなるガードレール
- (d) 各種基材からなる電柱
- (e) 防音壁
- (f) その他建築用または構築用のプラスチック製コンクリート型枠など

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性、加工性、密着性、前記(f)については離型性を特に効果的に利用することができる。

[3] 自動車

自動車を構成する各部品にも雨水や洗車時の流水などに対する撥水性が要求されるものが多い。以下に、撥水性の求められる自動車部品について、撥水性に加えて奏される効果に触れつつ例示するが、本発明はこれら部品および自動車にも関する。

① 自動車用ガラス

適用箇所：フロントガラスのほか、窓用ガラス、サンルーフ用ガラス、熱線入りガラスなど

基材：ガラス、ポリカーボネート

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

20 適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ透明性、防汚性、ワイパーなどに対する耐摩耗性、耐傷付き性、耐候性を特に効果的に利用することができる。

② 自動車用ミラー

適用箇所：バックミラーのほか、ルームミラー、ドアミラーなど

基材：鏡、ガラス

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ透明性、防汚性、耐傷付き性などを特に効果的に利用することができる。

5 ③自動車の車体

適用箇所：サイドボディー、ボンネット、天板、フエンダー、spoイラー、バンパーなど

基材：鋼板、アクリル樹脂などの塗装面、ポリプロピレン（PP）、ウレタン、ポリエステル

10 官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ透明性、防汚性、耐摩耗性、耐傷付き性などを特に効果的に利用することができる。

15 ④ライトおよびライト用カバー

適用箇所：ヘッドライト、ウインカー、ブレーキランプ、車幅灯、フォグランプ、バックランプ用カバーまたは電球本体など

基材：ガラス、ポリカーボネート

20 官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ透明性、防汚性、耐傷付き性などを特に効果的に利用することができる。

25 [4] その他

①電車用ガラス

適用箇所：窓ガラス外装面

基材：ガラス

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ透明性、防汚性などを特に効果的に利用することができる。

5 ② 碓子、パンタグラフ

適用箇所：表面

基材：陶器

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

10 これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、防汚性、耐傷付き性、絶縁性などを特に効果的に利用することができる。

③ 電球、電球カバー材（特に外装用）

適用箇所：電球表面、カバー表面、かさ表面

15 基材：ガラス、PP、ポリカーボネート

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の撥水性複合材のもつ撥水性、防汚性、耐傷付き性、絶縁性などを特に効果的に利
20 用することができる。

撥水性複合材のうち特にガラスに塗布することによって、高硬度で透明性の高い撥水性ガラスをうることがで
きる。本発明の官能基含有含フッ素重合体（A）の撥水性微粒子と金属酸化物（B）からなる撥水性被覆用組成
25 物をガラスに塗布し、該撥水性微粒子が分散されてなる被膜が設けられている撥水性ガラスは、特に透明性、耐
摩耗性に優れ、たとえば自動車用のフロントガラスとして用いたばあい、ワイパーなどによる摩耗によっても撥

水性が低下しにくいものである。

本発明の撥水性ガラスをうるのに用いられる、撥水性被覆用組成物の好ましいものとしては、たとえば含フッ素重合体（A）が前述の撥水性を有している微粒子つまり前記（I）、（II）または（III）から選ばれる微粒子であって、金属酸化物（B）が、アルコキシシランなどのシラン化合物を加水分解、重縮合したシリカゾルを主成分とし、ばあいによってはAl、Zr、Tiなどの酸化物を含有させたものであり、溶剤（C）がアルコール類、水から選ばれたものであることが好ましい。
5
10

本発明の撥水性ガラスは、官能基含有含フッ素重合体（A）の撥水性微粒子とシリカゾルを主成分とする組成物を、前述の調製法にしたがって調製し、ガラスに塗布し、焼成することによりうることができる。

15
基材となるガラスとしては、たとえば珪酸ガラス、珪酸アルカリガラス、鉛アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、カリ石灰ガラス、バリウムガラスなどの珪酸塩ガラス、 B_2O_3 および SiO_2 を有する硼珪酸ガラス、 P_2O_5 を含有している磷酸塩ガラスなどから選択して用いることができる。
20

また、着色ガラス、強化ガラス、合わせガラス、ミラー用ガラスであってもよい。ガラスの表面は平滑な状態でも充分密着するが、さらに撥水性被膜との密着性を高めるために、フッ酸処理、プラズマエッティングを行ない、表面に微細な凹凸を設けたものも用いることができる。
25

本発明の撥水性ガラスにおける撥水性被膜は、たとえば官能基含有含フッ素重合体（A）の撥水性微粒子とシリカ（ SiO_2 ）からなる被膜であって、該被膜中に官能

基含有含フッ素重合体（A）の撥水性微粒子が分散してなる被膜である。

被膜全体に対する、撥水性被膜中の官能基含有含フッ素重合体（A）の含有率は、5～85重量%、シリカの含有率は15～95重量%であり、好ましくは官能基含有含フッ素重合体（A）10～80重量%、シリカ20～90重量%である。

前記撥水性被膜の厚さは、目的、用途によって異なるが、0.01～2μmであり、好ましくは0.02～1μmであり、特に好ましくは0.1～1μmである。

実施の形態2（防汚性複合材）

外壁や屋根などの外装建材、内壁、天井、床などの内装建材、エクステリアなどの建築建材ではホコリやバイ煙などの付着により、食材の加工や加熱を行なう調理機器または食器では食材の油の付着により、あるいは静電複写機に代表されるトナーを使用する事務機器ではトナー、指紋の付着により、さらには換気扇などの家電製品ではホコリ、タバコのヤニ、油の付着により、本来の機能や美観が損われてしまうため、防汚性の材料をそうした付着の可能性のある部位に使用することが要請されている。

こうした要請に対し、具体的には、たとえば、従来から、建築用ガラス、各種内外壁材、屋根材および内外装材などの建材、標識、信号機、カードレール、電柱や防音壁などの土木用部材などは、周囲、環境にさらされて使用されているため、その表面には耐候性、ほこり、排気ガスや雨筋に対する防汚性、透明性、意匠性などが求められている。また、各種家具、ガステーブルやレンジフードなどの厨房用住設、システムキッチン、洗面台、

トイレや浴室などの住宅設備機器には、耐熱性、油、こげつきや水垢に対する非粘着性および防汚性が求められている。本実施の形態2においては、前記のような製品をすべて「建材」というが、これら建材を構成する基材はガラス、金属、セラミック、合成樹脂やコンクリートなどからなり、その表面は何らの処理も施されていないものもあるが、前記要請に対し、建材に用いる複合材に、耐熱性、耐薬品性、耐蝕性、耐候性、表面特性（非粘着性、低摩擦性など）、電気絶縁性などに優れている含フッ素重合体が各種建材の表面などに適用されている。しかし含フッ素重合体はその優れた非粘着性に起因して金属などの基材の表面との接着性が充分ではなく、（1）接着剤を用いるか、（2）基材表面にサンドブラストや電気化学的な方法でエッチングを行ない、表面に凹凸を設け、投錨（アンカー）効果で接着を行なう必要がある。

しかし、（1）のように接着剤を用いる方法では、耐熱性があって、透明で高い接着力を有する接着剤がないため、また、（2）のように基材表面に凹凸を設ける方法では凹凸の生成により表面を著しく荒らすことになり、ガラス基材の透明性や金属系基材の金属光沢などの色調を活かすことができないという意匠性の問題がある。さらに、仮に、透明な接着剤が開発されたとしても、建材の表面の被膜を構成する含フッ素重合体は一般に柔らかいため、たとえば長時間使用中または、タワシなどを用いて洗浄するうちに表面の被膜に傷がついて透明性や意匠性が低下したり、また摩耗することにより含フッ素重合体本来の耐候性、防汚性、撥水性や防汚性、非粘着性が低下したりする。さらに柔らかいために、外装用建材

に施したばあい、ゴミやほこり、汚れなどが、被膜中に埋め込まれやすく、そのために汚れがつきやすく、また取り除きにくくいばあいもある。

これらを解決する試みとして含フッ素重合体からなる被膜にガラス系やアルミニウム系などの無機充填材を添加して硬さを付与することが行なわれているが、被膜がもろくなったり、透明性や意匠性などを低下してしまうという問題があった。

また、雨天時などに車のウインドウガラスやサイドミラーに付着した水滴をはじき、視界を良好にすることを目的として、ガラスに撥水性を付与する検討が種々行なわれており、これらを防汚性を求める分野で利用することが考えられる。

そこで、前述の提案（特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報、特開平5-51238号、特開平6-329442号、特開平6-340451号、特開平7-102207号、特開平7-157335号各公報）がなされていることが引用される。

しかし、前述のとおり、これら従来のゾルーゲル法によっても、透明性に優れ、かつ耐摩耗性、耐熱性、撥水撥油性、耐傷付き性に優れた防汚性の被膜はえられていない。

本発明の被覆用組成物を基材に適用してえられる防汚性複合材は、第1に優れた防汚性を長期間維持できることから、第2に官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子が良好な界面接着性をもって金属酸化物（B）

からなる被膜中で均一に分散し該被膜が充分な硬さ、透明性および接着性を有することから、第3に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)および金属酸化物(B)からなる被膜が良好な耐熱性、耐候性、耐摩耗性、耐傷付き性、非粘着性、撥水性および抗菌性などを有することから、各種機器や器具、建材などに用いることができる。

本発明によれば、(a)ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~50モル%と
 10 (b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50~99.95モル%と
 15 を共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が金属酸化物(B)層中に分散している被膜を基材表面に有する防汚性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1)：

$$CX_2 = CX^1 - R_f - Y \quad (1)$$

(式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1~40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1~40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1~40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキ

ン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体である前記防汚性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体5 (A)が前記重合体(I)である前記防汚性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(II)である前記防汚性複合材を提供することができる。

10 また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(III)である前記防汚性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がケイ素の酸化物である前記防汚性複合材を提供することができる。15

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がアルミニウムの酸化物である前記防汚性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がチタニウムの酸化物である前記防汚性複合材を提供することができる。20

また本発明によれば、前記基材が金属系基材である前記防汚性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が非金属系無機基材である前記防汚性複合材を提供することができる。25

また本発明によれば、前記非金属系無機基材が、ガラス、コンクリート、セメント、タイルまたは陶板である前記防汚性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が合成樹脂基材である前記防汚性複合材を提供することができる。

なお、本発明の防汚性複合材においては前記被覆用組成物、被膜およびその製法についての記載が原則として適用できるが、以下、特に好ましい態様について説明する。

本発明の防汚性複合材の基材としては、前記の基材のうち、金属系基材としては、アルミニウム、ステンレス、鉄、チタンなどの鋼板およびこれらに溶融亜鉛メッキ、
10 アルミニウムメッキなどを施したメッキ鋼板、クロム酸、リン酸などの酸化処理をした化成処理鋼板、陽極酸化を施したアルマイド処理鋼板などのものが通常用いられている。

また、非金属系無機基材としては結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、複層ガラスなどのガラス系基材、タイル、大型陶板、セラミックパネル、レンガなどの窯業系基材、御影石、大理石などの天然石、高強度コンクリート、ガラス繊維強化コンクリート（GRC）、炭素繊維強化コンクリート（CFRC）、
20 軽量気泡発泡コンクリート（ALC）、複合ALCなどのコンクリート系基材、押出成形セメント、複合成形セメントなどのセメント系基材、その他石綿スレート、ホーロー鋼板などのものが通常用いられている。

さらにまた、合成樹脂基材としてはポリカーボネート、
25 ポリエスチル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、人工大理石（不飽和ポリエスチル類、アクリル類を主体としたもの）、その他塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂またはウレタン樹脂を塗装した塗装鋼板などが用いられている。

る。

なかでも、透明性が要求される部分には非金属無機基材のガラス類、合成樹脂基材のアクリル樹脂やポリカーボネートなどが通常使用されている。

5 本発明の防汚性複合材における金属酸化物被膜の膜厚は、適用する機器や器具の種類や部位により異なるが、
0.01～100μmであり、好ましくは0.01～70
μmであり、特に好ましくは0.02～50μmである。

10 本発明の防汚性複合材を用いることのできる好適な機器や器具、建材およびその部分を以下に具体的に分野別に列挙するが、これらのみに限られるものではない。

[1] 調理機器および調理器具（食器も含む）

15 調理機器や器具は粘着性の油や食材を使用することも多く、特に防汚性が要求されるものである。以下、それらの代表例をあげるがこれらのみに限られるものではない。

① ジャーおよびポット

(a) 電気式湯沸かし機などを含む電気ポットの内面および内蓋など

20 これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（湯垢に対する）、耐熱水性および抗菌性を特に効果的に利用することができる。

(b) ガスおよび電気炊飯器、ならびに洗米機構を有する炊飯器などの内釜内面ならびに内蓋など

25 これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（御飯粒、焦げつきに対する）および耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにたわしなどでの洗浄時の被膜の摩耗、傷つきなどによる性能低下を改善でき

る。

②調理機器

(a) フライパン、バット、調理用・家庭用手動ミキサー、ざる、包丁、パン用モルダー、パン用リバースシート、パン用分割丸め機などの表面ならびにボールおよび米びつなどの内面、前記ミキサーにあってはその羽根などこれらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）および耐熱性を特に効果的に利用することができる。さらに金属ヘラなどでの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

(b) 家庭用電気食品粉碎機、電気フードクラッシャー、台所電気式肉ひき機、台所用電気式ブレンダーおよび台所用電気式ミキサーなどの電気式フードプロセッサーなどの内面ならびに羽根など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（野菜や肉汁に対する）を特に効果的に利用することができる。

③ガステーブル

(a) ガスボンベ組込式ガスコンロなどのガスコンロの天板、側面、表面およびそれらの汁受皿覆いの表面などこれらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（油汚れに対する）、耐熱性および透明性（色、模様などに関する意匠性）を特に効果的に利用することができ、さらにたわしなどで磨いたばあいの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

④トースター、レンジなどを含むオープンレンジ類

(a) 業務用オープン、電気オープン（業務用を含む）、業務用温蔵庫付電気オープン、業務用炊事オープン、業

務用炊事レンジなどのオーブン（台所用レンジ）、業務用パン焼きがま、家庭用自動パン焼き器などの製パン用オーブン、トースター、パン用トースターなどの電気オーブントースターおよび業務用電子レンジ、電子オーブンレンジなどの電子レンジの内面（金属部分）ならびにレンジ用パンなど

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（油や焦げつきに対する）、耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

（b）前記（a）にあげたオーブンレンジ類の扉内面など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性、耐熱性、透明性、および電子レンジのはあいは耐エネルギー線性を特に効果的に利用することができる。

⑤鍋および釜

（a）ガラス鍋、ホーロー鍋、アルミ鍋、電気式揚げなべ、電気てんぷら鍋、電気式圧力なべおよび電気式圧力シチューなべなどの鍋ならびに釜などの内面など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（焦げつき、こびりつき汚れ、前記揚げなべおよびてんぷら鍋にあっては油に対する）および耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

（b）前記（a）にあげた鍋および釜の蓋など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ前記（a）にあげた性質のほか、透明性を特に効果的に利用することができる。

⑥ 生ごみ処理機

家庭用調理くず処理機、生ごみの堆肥化装置などの調理くず（廃棄物）処理機の内面など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性を特に効果的に利用することができる。

⑦ その他の加熱調理機器

(a) ホットプレートの加熱面および蓋など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）、耐熱性および蓋にあっては透明性を特に効果的に利用することができ、金属へらなどの摩耗や、傷つきによる性能低下、外観悪化を改善できる。

(b) 電磁レンジ、電磁コンロなどの電磁調理機の調理面など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性、耐熱性および透明性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

(c) 業務用食品蒸器などの電気蒸し器などの内面、扉内卵および蓋など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性、耐熱性および耐スチーム性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

(d) 業務用茹で麺器の内面および蓋など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性、耐熱性および耐熱水性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

(e) 業務用調理焼物器の内面、内面（金属部分）、扉

内面およびレンジ用パンなど

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）および耐熱性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

（f）業務用食器、食缶洗浄機などの内面など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性および耐熱水性を特に効果的に利用することができる。

（g）業務用温蔵庫の内面および扉内面など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ防汚性、透明性および耐熱性を特に効果的に利用することができる。

さらに、本発明の防汚性複合材を好ましく適用できる前記以外の調理機器としては、前記実施の形態1において列挙したものと同様のものがあげられる。

[2] OA関連機器

OA関連機器はトナーを使用する部分のほか、タバコの煙、ゴミ、指紋、ほこりなどを原因とする汚れを特にきらう部分も多い。以下、それらの代表例をあげるが、これらのみに限られるものではない。

（1）電子複写機、ファクシミリ、ワープロ、プリンター、その他印刷機能を有する機器

トナーを使用またはトナーが付着しうる部分の材料として好適である。たとえばつきのものがあげられる。

①定着ロール

（a）モノクロ用

基材：アルミニウムまたはSUSからなるもの

上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、

防汚性、耐久性、耐熱性に優れた定着ロールをうることができ、官能基含有含フッ素重合体自身が接着性に優れることからプライマーを設けなくてよく、製造加工性にも優れる。

5 (b) カラー・モノクロ共用

基材：金属をシリコンゴムまたはウレタンゴムで被覆し、さらに離型シリコンオイルを塗布したもの

上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、
10 防汚性、紙の離型性、耐摩耗性に優れた定着ロールをう
ることができ、また、官能基含有含フッ素重合体が接着
性に優れることから、プライマー層を設けなくてもよい
ため、製造加工性にも優れる。

② 加圧ロール（カラー・モノクロ共用）

15 基材：金属をシリコンゴムまたはウレタンゴムで被
覆したもの

上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、
防汚性、耐摩耗性に優れた加圧ロールをうことができ、
また、官能基含有含フッ素重合体自身がプライマー層を
20 設けなくてよく、接着性に優れるため製造加工性も良好
である。

③ 帯電ロール（カラー・モノクロ共用）

基材：ウレタンゴムからなるもの

上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、
25 防汚性、紙の離型性、耐摩耗性に優れた帯電ロールをう
ることができ、また官能基含有含フッ素重合体自身が接着
性に優れるためプライマー層を設けなくてよく、製造
加工性もよい。

④ 転写ロール（カラー・モノクロ共用）

基材：ウレタンゴムからなるもの

上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、
防汚性、紙の離型性、耐摩耗性、弾性に優れた転写ロー
5 ルをうることができ、また官能基含有含フッ素重合体が
接着性に優れるためプライマー層を設けなくてよく、製
造加工性もよい。

⑤ 転写ベルト（カラー・モノクロ共用）

基材：ポリイミドからなるもの

10 上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、
防汚性、耐摩耗性に優れた転写ベルトをうことができ、
また官能基含有含フッ素重合体自身が接着性に優れるた
めプライマー層を設けなくてよく、製造加工性に優れる。

⑥ 分離爪および定着軸受け（表面）

15 基材：耐熱性樹脂（たとえばポリフェニレンサルフ
　　トイド（PPS）、ポリアミドイミド、ポリ
　　エーテルイミド、ポリオキシメチレン（POM）
　　またはポリエーテルエーテルケトン（PEEK）
　　など）からなるもの

20 上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、
防汚性、耐摩耗性、紙送り性に優れ、ロールを傷付けに
くい分離爪および低摩擦性、耐摩耗性、耐熱性に優れた
定着軸受けをうることができ、官能基含有含フッ素重合
体が接着性に接着性に優れることからプライマー層を必
要とせず製造加工性にも優れる。
25

⑦ 排紙コロおよび排紙ガイド

基材：樹脂（たとえばPPS、ポリアミドイミド、
　　ポリエーテルイミド、POMまたはPEEK

など) からなるもの

上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、
防汚性、耐摩耗性に優れる排紙コロおよび排紙ガイドを
うることができ、官能基含有含フッ素重合体が接着性に
5 優れるためにプライマー層を必要とせず製造加工性にも
優れる。

また、本発明の防汚性複合材は、特にその良好な透明性を利用してつきのようなOA関連機器用の部品にも用いることができる。

10 ⑧ブラウン管、液晶パネルおよびプラズマディスプレイ
(前面)

基材：ガラス

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

15 この防汚性複合材を用いると、透明性、ほこりや指紋などに対する防汚性に優れたブラウン管、液晶パネルおよびプラズマディスプレイをうことができ、またプライマー層を設ける必要がなく製造加工性に優れる。

⑨コンタクトガラス(表面)

20 基材：ガラス

上記基材からなる本発明の防汚性複合材を用いると、
透明性、ほこりや指紋などに対する防汚性、修正液、イ
ンクなどに対する防汚性に優れたコンタクトガラスをう
ることができ、官能基含有含フッ素重合体が接着性に優
れるためにプライマー層を設ける必要がなく製造加工性
25 に優れる。

[3] 建材

建材についても防汚性が要求される材料設備などがあ

る。以下、各建材について、防汚性に加えて奏される効果に触れつつ例示する。

① 建築用ガラス

建築用ガラスのほか、建築用磨き板ガラス（窓ガラス）、
5 ステンドグラスの窓、風防ガラス、遮光割合調節機能をもつガラスなど。

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ透明性、非粘着性、難燃性を特に効果的に利用することができる。

10 ② 外壁材、屋根材および内外装材（金属製）

(a) 壁用金属製外装建材のほか、金属性建築材料、建築用金属製内外装パネル、金属製フェンス、金属製タイルおよび金属製建築板など

15 (b) 金属製屋根材のほか、ソーラーシステム内蔵屋根材など

(c) 金属製開扉のほか、金属製格子、金属製シャッター、金属製柵および金属製ボーチ（建築用）など

(d) 金属製ブラインド（野外用、屋外用）、とい、サッシおよび雨戸など

20 (e) 金属製天井板のほか、金属製床タイル、塩化ビニル化粧シートを表面にコーティングした金属製壁板など

(f) その他自動車用金属製駐車設備、一般的な金属製美術品など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ耐候性、非粘着性、透明性（意匠性）を特に効果的に使用することができる。

③ 外壁材、屋根材および内外装材（非金属無機製）

(a) セグメント状またはタイルもしくはスライスした

天然石を貼り付けたコンクリートブロック、セグメント状または表面がゴム素材からなるコンクリート舗装板、GRC（繊維補強コンクリート）製壁材などの補強されていてもよいコンクリート板

- 5 (b) 表面がタイル調のセメントなどのセメント押出成形物
(c) 人造石材などの建築用石材
(d) 建築用タイル、ラスター釉タイル、床タイル、セラミックタイルおよび陶磁製ボーダータイルなどのタイル
10 (e) 非金属製の建築用外装材、建築材、建築用パネルおよび建築用壁タイルなどの建築用ならびに壁用外装材
(f) ソーラーシステム内蔵セラミック製屋根材などの屋根材
15 (g) 墓碑、墓標などの墓石
(h) 石、コンクリートまたは大理石製の小像、小立像、像、胸像およびその他の美術品

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ耐候性、非粘着性、防水性、透明性（意匠性）、加工性、密着性、前記(c)についてはさらに耐摩耗性、ならびに前記(g)および(h)についてはさらに風化防止性を特に効果的に利用することができる。

- ④外壁材、屋根材および内外装剤（樹脂性）
(a) 床板および天井板など
25 (b) 格子、とい、室内用を含むブラインドおよび扉など
(c) コンクリート用プラスチック製パネル
(d) 建築用ガスケット

(e) 防虫、紫外線・熱線遮断および飛散防止用フィルム付きカーテン、覆いならびに日よけなど

(f) 石または表面に石の模様を付したポリ塩化ビニル製床材

5 (g) ソーラーシステム内蔵プラスチック製屋根材

(h) 隙間を有し、かつ水はけ可能な組合せ式ポリビニルクロライド製タイル

(i) 合成樹脂製サッシ

10 (j) カウンター、家具、しきい、壁板、バックスplash、はば木、浴室およびシャワー室などの囲い壁用の化粧板

(k) 洗面所、シャワー室、トイレ室、便所、移動式簡易便所、簡易公衆便所などの組立セット

(l) サウナ室、車庫などの組立てセット

15 これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ耐候性、非粘着性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、密着性を特に効果的に利用することができる。

⑤外壁材および屋根材（木製）

20 (a) 家庭用具の製造用木材、ベニヤ板、木製パネルなどの建築用木材板および化粧板など

(b) 木製フェンス、室内取付用ドアおよび木製窓枠など

(c) 合板の裏面にゴム製弾性材を貼り付けてなる木製建材

25 (d) 木製の建築用組立てセット

これらにおいても、本発明の防汚性複合材のもつ耐候性、非粘着性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性および密着性を特に効果的に利用することができる。

⑥ 家具

(a) ガラスショーケース、ワゴン、商品陳列用ワゴン、商品陳列用パネル、商品陳列台、食事運搬用ワゴン、花台など

5 (b) 棚、つい立て、机、長いすおよび整理だんす用棚板など

(c) 金属製または各種基材からなる電話ボックス

これらにおいても、本発明の防汚性複合材のもつ非粘着性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、前記(c)

10 についてはさらに貼り紙付着防止性、密着性、耐摩耗性を特に効果的に利用することができる。

⑦ 家庭用または業務用住設

(a) ガステーブル、レンジフードおよび換気フードなど

15 (b) セントラルヒーティング用、換気装置用および空気調和装置用などの金属製ダクト

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ非粘着性、加工性および密着性を特に効果的に利用することができます。

20 ⑧ 住宅設備機器

(a) 台所用レンジ（オープン）、流しなどを含むシステムキッチン

(b) 電気、ガスおよび石油湯沸器（瞬間湯沸器を含む）

25 (c) 取付け用洗面台、洗面化粧台、家庭用洗髪機、洗髪機能を有する洗面化粧台、洗面台用洗面器、天板付洗面器および出窓式洗面台などの洗面台

(d) 水洗用便器、車用小型用便器、小便用便器、尿中成分測定装置付便器および幼児用便器などの便器、温水

洗浄機能付便器、脱臭装置および付便座などの便座、ならびに水洗便器用水タンク

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ非粘着性、意匠性（透明性）、加工性、耐摩耗性および抗菌性を効果的に利用することができる。
5

- (e) シャワー室、家庭用サウナおよび業務用サウナバスなどを含む浴室にて用いられるライニング、簡易浴槽および気泡発生装置付浴槽などの浴槽、浴槽に取付ける取手、石鹼置などの浴室用家具
- 10 (f) その他エスカレーター、およびエレベーター（個人住宅用を含む）など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ非粘着性、意匠性（透明性）、加工性、前記(a)、(b)および(e)についてはさらに耐熱性、前記(c)～(e)についてはさらに耐摩耗性、前記(f)についてはさらに滑性または防錆性を特に効果的に利用することができる。
15

⑨ 土木

- (a) バス停留所用標識、街路用標識およびガードレール取付用標識などの標識
- 20 (b) 発行式信号機および機械式信号機などの信号機
- (c) 各種基材からなるガードレール
- (d) 各種基材からなる電柱
- (e) 防音壁
- 25 (f) その他建築用または構築用のプラスチック製コンクリート型枠など

これらにおいては、本発明の防汚性複合材のもつ耐候性、非粘着性、透明性、加工性、密着性、前記(f)に

ついては離型性を特に効果的に利用することができる。

[4] 自動車関連器材（二輪車なども含む）

大気中の汚れ、泥、ほこり、オイルなどによる自動車の車体、窓ガラスなどの外装部材の汚れを防止できる。

5 また内装についても前記住設と同様の効果がある。そのほか、ホイール、ミラー、ライトなどの部品についても同様の効果がある。

① 自動車の車体

適用個所：ボディ表面、バンパー、spoiler

10 基材：アクリル塗装面、鋼板、PP、ウレタン樹脂、
ポリエステル

官能基含有フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：ほこり、ばい煙に対する防汚性、透明性、意
匠性、耐傷付き性。

② 自動車のウィンドウ

適用個所：フロントガラス、サイドガラス、リアガ
ラス、電車車両用窓ガラス

基材：ガラス

20 官能基含有フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：ほこり、ばい煙、指紋に対する防汚性、撥水
性、透明性、ワイパー摩耗性。

③ ライト（ヘッドライト、テールランプ、ウィンカーな
ど）

適用個所：カバー表面、電球表面

基材：ポリカーボネート、ガラス

官能基含有フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：ほこり、ばい煙に対する防汚性、撥水性、透明性、耐傷付き性。

④自動車内装材

適用個所：ダッシュボード、フロントパネル、リアパネル、トランク

基材：ウレタン樹脂、PP

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：タバコの煙り、ほこり、指紋に対する防汚性、透明性、意匠性。

⑤ミラー類

適用個所：バックミラー、ルームミラー

基材：ガラス

官能基含有含フッ素重合体I、II、III

適用形態：塗料

効果：ほこり、ばい煙に対する防汚性、撥水性、透明性。

⑥ホイール

適用個所：表面

基材：アルミ、鋳鉄、PP、ABS、PA、PC、
PPE、合金類

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：土ぼこり、泥に対する防汚性、石などに対する耐傷付き性、透明性、意匠性。

[5] 家電製品

前記の厨房用住宅設備で用いられる家電製品に加えて、

各種の家電製品の汚れが問題となる部分、部品に使用できる。その代表例を以下にあげる。

① 空調機（冷暖房も含む）

適用個所：室内機の吹出口、室外機外装、アルミフ
5 イン、プロペラ

基材：PP、アルミ、ガルバニウム鋼板、亜鉛メッ
キ鋼板

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：ほこり、ばい煙、たばこのヤニに対する防汚
性、ふきとり性、透明性、意匠性、加工性。

② 換気扇

適用個所：羽根、枠、カバー

基材：PP、アルミ、ガルバニウム鋼板、亜鉛メッ
15 キ鋼板

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：油汚れ、こびりつきに対する防汚性、透明性、
意匠性、タワシなどに対する耐摩耗性、耐傷
20 付き性。

③ 電球（またはその傘）

適用個所：電球表面、カバー、傘の表面

基材：ガラス、PP

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

25 適用形態：塗料

効果：ほこり、ばい煙に対する防汚性、透明性、耐
傷付き性。

④ 冷蔵庫

適用個所：外装表面、内装表面

基材：PP、アルミ、SUS、ガルバニウム鋼板、
亜鉛メッキ鋼板

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

5 適用形態：塗料

効果：食品、調味料に対する防汚性、こびりつきに
対するふきとり性、透明性、意匠性、加工性。

[6] その他

① 碓子、パンタグラフ

10 適用個所：表面

基材：陶器

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：ほこりやばい煙に対する防汚性、耐傷付き性、
15 加工性。

② ボルト

適用個所：表面

基材：鉄、SUS

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

20 適用形態：塗料

効果：防汚性、防錆性、耐衝撃性、加工性

実施の形態3（非粘着性複合材）

食材の加工や加熱を行なう調理機器または食器、あるいは静電複写機に代表されるトナーを使用する事務機器、さらには換気扇などの家電製品では、食材やトナー、油などの使用材料が機器やその部分などに付着すると、本来の機能や美観が損われてしまうため、非粘着性の材料をそうした付着の可能性のある部位に使用することが要

請されている。

非粘着性の材料としてはフッ素系材料、特に含フッ素樹脂が最も一般的であり、また現実にも使用されている。

しかし、前記含フッ素樹脂は、利用しようとするその優れた非粘着性に起因して、金属またはガラスなどの基材との接着性が充分ではないという本質的な問題がある。

こうした要請に対し、たとえば調理機器などに用いる複合材に、耐熱性、耐薬品性、耐蝕性、耐候性、表面特性（非粘着性、低摩擦性など）、電気絶縁性などに優れている含フッ素重合体が炊飯器やホットプレートなどの調理機器の加熱面などに適用されている。しかし含フッ素重合体はその優れた非粘着性に起因して金属表面との接着性が充分ではなく、（1）接着剤を用いるか、（2）基材表面にサンドブラストや電気化学的な方法でエッチングを行ない、表面に凹凸を設け、投錨（アンカー）効果で接着を行なう必要がある。

しかし、（1）のように接着剤を用いる方法では、耐熱性があって、透明で高い接着力を有する接着剤がないため、また、（2）のように基材表面に凹凸を設ける方法では凹凸の生成により表面を著しく荒らすことになり、ガラス基材の透明性や金属系基材の金属光沢などの色調を活かすことができないという意匠性の問題がある。さらに、仮に、透明な接着剤が開発されたとしても、加熱調理面などの表面の被膜を構成する含フッ素重合体は柔らかいため、たとえば長時間使用中または、ヘラやタワシなどを用いて洗浄するうちに表面の被膜に傷がついて透明性や意匠性が低下したり、また摩耗することにより含フッ素重合体本来の非粘着性や撥水性が低下したりす

る。

これらを解決する試みとして含フッ素重合体からなる被膜にガラス系やアルミニウム系などの無機充填材を添加して硬さを付与することが行なわれているが、被膜がもろくなったり、透明性や意匠性などを低下してしまうという問題があった。
5

また、雨天時などに車のウインドウガラスやサイドミラーに付着した水滴をはじき、視界を良好にすることを目的として、ガラスに撥水性を付与する検討が種々行なわれており、これらを非粘着性を求める分野で利用することが考えられる。
10

そこで、前述の提案（特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報、特開平5-51238号、特開平6-329442号、特開平6-340451号、特開平7-102207号、特開平7-157335号各公報）がなされていることが引用される。
15

しかし、前述のとおり、これら従来のゾルーゲル法によっても、透明性に優れ、かつ耐摩耗性、耐熱性、撥水撥油性、耐傷付き性に優れた非粘着性の被膜はえられない。

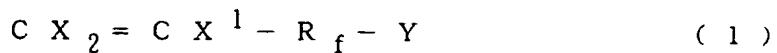
本発明の被覆用組成物を基材に適用してえられる非粘着性複合材は、第1に優れた非粘着性を長期間維持できることから、第2に官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子が良好な界面接着性をもって金属酸化物（B）からなる被膜中で均一に分散し該被膜が充分な硬さ、透明性および接着性を有することから、第3に官
25

能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）および金属酸化物（B）からなる被膜が良好な耐熱性、耐摩耗性、耐傷付き性、防汚性、撥水性および抗菌性などを有することから、各種機器や器具、建材などに用いることができる。

本発明によれば、（a）ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～50モル%と

（b）前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50～99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体（A）の微粒子が金属酸化物（B）層中に分散している被膜を基材表面に有する非粘着性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）が式（1）：



（式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す）で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体である前記非粘着性複合材を提

供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(I)である前記非粘着性複合材を提供することができる。

5 また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(II)である前記非粘着性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(III)である前記非粘着性複合材を
10 提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がケイ素の酸化物である前記非粘着性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がアルミニウムの酸化物である前記非粘着性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がチタニウムの酸化物である前記非粘着性複合材を提供することができる。

20 また本発明によれば、前記基材が金属系基材である前記非粘着性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がガラス基材である前記非粘着性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が合成樹脂基材である前記非粘着性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が陶磁器である前記非粘着性複合材を提供することができる。

なお、本発明の非粘着性複合材においては前記被覆用

組成物、被膜およびその製法についての記載が原則として適用できるが、以下、特に好ましい態様について説明する。

本発明の非粘着性複合材の基材としては、前記の基材のすべてが採用できるが、特に多く使用されるものとしては、たとえば金属系基材として

- 5 ① 冷延鋼板、
 - ② メッキ鋼板、たとえば、Znメッキ鋼板あるいはZn合金メッキ鋼板、Alメッキ鋼板あるいはAl合金メッキ鋼板、Crメッキ鋼板(TFS)、Niメッキ鋼板、Cuメッキ鋼板、ガルバニウム鋼板など、
 - 10 ③ アルミニウム板、
 - ④ チタン板、
 - ⑤ ステンレス板、
- 15 などのものがあげられる。

そのほか、透明性が要求される部分にセラミックス系基材のガラス類、合成樹脂系基材のアクリル樹脂やポリカーボネートなどが通常使用されている。

本発明の非粘着性複合材における金属酸化物被膜の膜厚は、適用する機器や器具の種類や部位により異なるが、0.01～100μmであり、好ましくは0.01～50μmであり、特に好ましくは0.02～20μmである。

本発明の非粘着性複合材を用いることのできる好適な機器や器具、建材およびその部分を以下に具体的に分野別に列挙するが、これらのみに限られるものではない。

[1] 調理機器および調理器具(食器も含む)

調理機器や器具は粘着性の油や食材を使用することも多く、特に非粘着性が要求されるものである。以下、そ

れらの代表例をあげるがこれらのみに限られるものではない。

① ジャーおよびポット

5 (a) 電気式湯沸かし機などを含む電気ポットの内面および内蓋など

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（湯垢に対する防汚性）、耐熱水性および抗菌性を特に効果的に利用することができる。

10 (b) ガスおよび電気炊飯器、ならびに洗米機構を有する炊飯器などの内釜内面ならびに内蓋など

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（御飯粒、焦げつきに対する）防汚性および耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにたわしなどでの洗浄時の被膜の摩耗、傷つきなどによる性能低下を改善できる。

15 ② 調理機器

(a) フライパン、バット、調理用・家庭用手動ミキサー、ざる、包丁、パン用モルダー、パン用リバースシート、パン用分割丸め機などの表面ならびにボールおよび米びつなどの内面、前記ミキサーにあってはその羽根など

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）、防汚性および耐熱性を特に効果的に利用することができる。さらに金属ヘラなどの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

(b) 家庭用電気食品粉碎機、電気フードクラッシャー、台所電気式肉ひき機、台所用電気式ブレンダーおよび台所用電気式ミキサーなどの電気式フードプロセッサーな

どの内面ならびに羽根など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（野菜や肉汁に対する）および防汚性を特に効果的に利用することができる。

5 ③ガステーブル

(a) ガスボンベ組込式ガスコンロなどのガスコンロの天板、側面、表面およびそれらの汁受皿覆いの表面など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（油汚れに対する）、耐熱性および透明性（色、模様などに関する意匠性）を特に効果的に利用することができ、さらにたわしなどで磨いたばあいの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

④トースター、レンジなどを含むオープンレンジ類

(a) 業務用オープン、電気オープン（業務用を含む）、業務用温蔵庫付電気オープン、業務用炊事オープン、業務用炊事レンジなどのオープン（台所用レンジ）、業務用パン焼きがま、家庭用自動パン焼き器などの製パン用オープン、トースター、パン用トースターなどの電気オープントースターおよび業務用電子レンジ、電子オープンレンジなどの電子レンジの内面（金属部分）ならびにレンジ用パンなど。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（油や焦げつきに対する）、防汚性、耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

(b) 前記(a)にあげたオープンレンジ類の扉内面など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非

粘着性、耐熱性、透明性、および電子レンジのばあいは耐エネルギー線性を特に効果的に利用することができる。

⑤鍋および釜

(a) ガラス鍋、ホーロー鍋、アルミ鍋、電気式揚げなべ、電気てんぶら鍋、電気式圧力なべおよび電気式圧力シチューなべなどの鍋ならびに釜などの内面など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れ、前記揚げなべおよびてんぶら鍋にあっては油に対する）および耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

(b) 前記(a)にあげた鍋および釜の蓋など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ前記(a)にあげた性質のほか、透明性を特に効果的に利用することができる。

⑥生ごみ処理機

家庭用調理くず処理機、生ごみの堆肥化装置などの調理くず（廃棄物）処理機の内面など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性および防汚性を特に効果的に利用することができる。

⑦その他の加熱調理機器

(a) ホットプレートの加熱面および蓋など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）、耐熱性および蓋にあっては透明性を特に効果的に利用することができ、金属へらなどの摩耗や、傷つきによる性能低下、外観悪化を改善できる。

(b) 電磁レンジ、電磁コンロなどの電磁調理機の調理面など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性、耐熱性および透明性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。
5

(c) 業務用食品蒸器などの電気蒸し器などの内面、扉内卵および蓋など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性、防汚性、耐熱性および耐スチーム性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。
10

(d) 業務用茹で麺器の内面および蓋など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性、防汚性、耐熱性および耐熱水性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。
15

(e) 業務用調理焼物器の内面、内面（金属部分）、扉内面およびレンジ用パンなど。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）および耐熱性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。
20

(f) 業務用食器、食缶洗浄機などの内面など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非粘着性、防汚性および耐熱水性を特に効果的に利用することができ
25

(g) 業務用温蔵庫の内面および扉内面など。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ非

粘着性、防汚性、透明性および耐熱性を特に効果的に利用することができる。

さらに、本発明の非粘着性複合材を好ましく適用できる前記以外の調理機器としては、前記実施の形態1で列挙したものと同様のものがあげられる。
5

[2] OA 関連機器

OA関連機器はトナーを使用する部分のほか、ほこりなどの付着を特にきらう部分も多い。以下、それらの代表例をあげるが、これらのみに限られるものではない。

10 (1) 電子複写機、ファクシミリ、ワープロ、その他印刷機能をもつ機器

トナーを使用またはトナーが付着しうる部分の材料として好適である。たとえばつきのものがあげられる。

① 定着ロール

15 (a) モノクロ用

アルミニウムやSUSなどの金属基材からなるロール形状の本発明の非粘着性複合材を用いると、トナー非粘着性、耐熱性に優れた定着ロールをうることができ、本発明の被膜が接着性に優れることからプライマーを設けなくてよく、製造加工性にも優れる。さらに表面硬度が高く耐摩耗性などの耐久性にも優れる。
20

(b) カラー・モノクロ共用

基材：金属をシリコンゴムまたはウレタンゴムで被覆し、さらに離型シリコンオイルを塗布したもの
25

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料、チューブまたはシート

本発明の非粘着性複合材を用いると、トナー非粘着性、

紙の離型性、耐摩耗性に優れた定着ロールをうることができ、また、本発明の被膜が接着性に優れることから、プライマー層を設けなくてもよいため、製造加工性にも優れる。

5 ② 加圧ロール（カラー・モノクロ共用）

基材：金属をシリコンゴムまたはウレタンゴムで被覆したもの

上記基材からなる本発明の非粘着性複合材を用いると、トナー非粘着性、耐摩耗性に優れた加圧ロールをうることができ、また、本発明の被膜がプライマー層を設けなくてよく、接着性に優れるため製造加工性も良好である。
10

③ 帯電ロール（カラー・モノクロ共用）

基材：ウレタンゴムからなるもの

上記基材からなる本発明の非粘着性複合材を用いると、トナー非粘着性、紙の離型性、耐摩耗性に優れた帯電ロールをうることができ、また、本発明の被膜が接着性に優れるためプライマー層を設けなくてよく、製造加工性もよい。

④ 転写ロール（カラー・モノクロ共用）

20 基材：ウレタンゴムからなるもの

上記基材からなる本発明の非粘着性複合材を用いると、トナー非粘着性、紙の離型性、耐摩耗性に優れた転写ロールをうることができ、また、本発明の被膜が接着性に優れるためプライマー層を設けなくてよく、製造加工性もよい。
25

⑤ 転写ベルト（カラー・モノクロ共用）

基材：ポリイミドからなるもの

上記基材からなる本発明の非粘着性複合材を用いると、

トナー非粘着性、耐摩耗性に優れた転写ベルトをうることができ、また、本発明の被膜が接着性に優れるためプライマー層を設けなくてよく、製造加工性に優れる。

⑥ 分離爪および定着軸受け（表面）

5 基材：耐熱性樹脂（たとえばPPS、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、POMまたはPEEKなど）からなるもの

上記基材からなる本発明の非粘着性複合材を用いると、トナー非粘着性、耐摩耗性、紙送り性に優れ、ロールを傷付けにくい分離爪および低摩擦性、耐摩耗性、耐熱性に優れた定着軸受けをうることができ、本発明の被膜が接着性に優れることからプライマー層を必要とせず製造加工性にも優れる。

⑦ 排紙コロおよび排紙ガイド

15 基材：樹脂（たとえばPPS、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、POMまたはPEEKなど）からなるもの

本発明の非粘着性複合材を用いると、トナー非粘着性、耐摩耗性に優れる排紙コロおよび排紙ガイドをうることができ、本発明の被膜が接着性に優れるためにプライマー層を必要とせず製造加工性にも優れる。

また、本発明の非粘着性複合材は、特にその良好な透明性を利用してつきのようなOA関連機器用の部品にも用いることができる。

25 ⑧ ブラウン管、液晶パネルおよびプラズマディスプレイ（前面）

この非粘着性複合材を用いると、透明性、ほこりや指紋などに対する非粘着性および防汚性、優れたブラウン

管、液晶パネルおよびプラズマディスプレイをうることができる、またプライマー層を設ける必要がなく製造加工性に優れる。さらに表面硬度も高く、耐摩耗性、耐塗体性にも優れる。

5 ⑨ コンタクトガラス（表面）

本発明の非粘着性複合材を用いると、透明性、ほこりや指紋などに対する非粘着性および防汚性、修正液、インクなどに対する非粘着性に優れたコンタクトガラスをうることができ、本発明の被膜が接着性に優れるために10 プライマー層を設ける必要がなく製造加工性に優れる。さらに表面硬度も高く、耐摩耗性、耐塗体性にも優れる。

[3] 建材

建材についても非粘着性が要求される材料設備などがある。以下、各建材について、非粘着性に加えて奏される効果に触れつつ例示する。

15 ① 建築用ガラス

建築用ガラスのほか、建築用磨き板ガラス（窓ガラス）、ステンドグラスの窓、風防ガラス、遮光割合調節機能をもつガラスなど。

20 これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ透明性、防汚性、難燃性を特に効果的に利用することができる。

② 外壁材、屋根材および内外装材（金属製）

25 (a) 壁用金属製外装建材のほか、金属性建築材料、建築用金属製内外装パネル、金属製フェンス、金属製タイルおよび金属製建築板など

(b) 金属製屋根材のほか、ソーラーシステム内蔵屋根材など

(c) 金属製開扉のほか、金属製格子、金属製シャッター、金属製柵および金属製ポーチ（建築用）など

(d) 金属製ブラインド（野外用、屋外用）、とい、サッシおよび雨戸など

5 (e) 金属製天井板のほか、金属製床タイル、塩化ビニル化粧シートを表面にコーティングした金属製壁板など

(f) その他自動車用金属製駐車設備、一般的な金属製美術品など

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性（意匠性）を特に効果的に使用することができる。

③外壁材、屋根材および内外装材（非金属無機製）

(a) セグメント状またはタイルもしくはスライスした天然石を貼り付けたコンクリートブロック、セグメント状または表面がゴム素材からなるコンクリート舗装板、GRC（繊維補強コンクリート）製壁材などの補強されてもよいコンクリート板

(b) 表面がタイル調のセメントなどのセメント押出成形物

20 (c) 人造石材などの建築用石材

(d) 建築用タイル、ラスター釉タイル、床タイル、セラミックタイルおよび陶磁製ボーダータイルなどのタイル

25 (e) 非金属製の建築用外装材、建築材、建築用パネルおよび建築用壁タイルなどの建築用ならびに壁用外装材

(f) ソーラーシステム内蔵セラミック製屋根材などの屋根材

(g) 墓碑、墓標などの墓石

(h) 石、コンクリートまたは大理石製の小像、小立像、像、胸像およびその他の美術品

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ耐候性、防汚性、防水性、透明性（意匠性）、加工性、密着性、前記（c）についてはさらに耐摩耗性、ならびに前記（g）および（h）についてはさらに風化防止性を特に効果的に利用することができる。

④外壁材、屋根材および内外装剤（樹脂性）

（a）床板および天井板など

（b）格子、とい、室内用を含むブラインドおよび扉など

（c）コンクリート用プラスチック製パネル

（d）建築用ガスケット

（e）防虫、紫外線・熱線遮断および飛散防止用フィルム付きカーテン、覆いならびに日よけなど

（f）石または表面に石の模様を付したポリ塩化ビニル製床材

（g）ソーラーシステム内蔵プラスチック製屋根材

（h）隙間を有し、かつ水はけ可能な組合わせ式ポリビニルクロライド製タイル

（i）合成樹脂製サッシ

（j）カウンター、家具、しきい、壁板、バックスplash、はば木、浴室およびシャワー室などの囲い壁用の化粧板

（k）洗面所、シャワー室、トイレ室、便所、移動式簡易便所、簡易公衆便所などの組立セット

（l）サウナ室、車庫などの組立てセット

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ耐

候性、防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、密着性を特に効果的に利用することができる。

⑤外壁材および屋根材（木製）

5 (a) 家庭用具の製造用木材、ベニヤ板、木製パネルなどの建築用木材板および化粧板など

(b) 木製フェンス、室内取付用ドアおよび木製窓枠など

(c) 合板の裏面にゴム製弹性材を貼り付けてなる木製建材

10 (d) 木製の建築用組立てセット

これらにおいても、本発明の非粘着性複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性および密着性を特に効果的に利用することができる。

⑥家具

15 (a) ガラスショーケース、ワゴン、商品陳列用ワゴン、商品陳列用パネル、商品陳列台、食事運搬用ワゴン、花台など

(b) 棚、つい立て、机、長いすおよび整理だんす用棚板など

20 (c) 金属製または各種基材からなる電話ボックス

これらにおいても、本発明の非粘着性複合材のもつ防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、前記(c)についてさらには貼り紙付着防止性、密着性、耐摩耗性を特に効果的に利用することができる。

⑦家庭用または業務用住設

(a) ガステーブル、レンジフードおよび換気フードなど

(b) セントラルヒーティング用、換気装置用および空

気調和装置用などの金属製ダクト。

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ防汚性、加工性および密着性を特に効果的に利用することができる

5 ⑧住宅設備機器

(a) 台所用レンジ（オーブン）、流しなどを含むシステムキッチン

(b) 電気、ガスおよび石油湯沸器（瞬間湯沸器を含む）

10 (c) 取付け用洗面台、洗面化粧台、家庭用洗髪機、洗髪機能を有する洗面化粧台、洗面台用洗面器、天板付洗面器および出窓式洗面台などの洗面台

(d) 水洗用便器、車用小型用便器、小便用便器、尿中成分測定装置付便器および幼児用便器などの便器、温水洗净機能付便器、脱臭装置および付便座などの便座、ならびに水洗便器用水タンク

15 これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ防汚性、意匠性（透明性）、加工性、耐摩耗性および抗菌性を効果的に利用することができる。

(e) シャワー室、家庭用サウナおよび業務用サウナバスなどを含む浴室にて用いられるライニング、簡易浴槽および気泡発生装置付浴槽などの浴槽、浴槽に取付ける取手、石鹼置などの浴室用家具

(f) その他エスカレーター、およびエレベーター（個人住宅用を含む）など

25 これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ防汚性、意匠性（透明性）、加工性、前記(a)、(b)および(e)についてはさらに耐熱性、前記(c)～(e)についてはさらに耐摩耗性、前記(f)についてはさら

に滑性または防錆性を特に効果的に利用することができる。

⑨ 土木

- (a) バス停留所用標識、街路用標識およびガードレール取付用標識などの標識
- 5 (b) 発行式信号機および機械式信号機などの信号機
- (c) 各種基材からなるガードレール
- (d) 各種基材からなる電柱
- (e) 防音壁
- 10 (f) その他建築用または構築用のプラスチック製コンクリート型枠など

これらにおいては、本発明の非粘着性複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性、加工性、密着性、前記(f)については離型性を特に効果的に利用することができる。

15 [4] 家電（調理機器以外）

調理家電以外の家電製品においてもよごれ、ほこり、油などに対する非粘着性を必要とする部位が数多くある。たとえば以下のものがあげられる。

① 換気扇（羽根、枠、カバーなど）

- 20 基材：樹脂（PPなど）、アルミニウム、ガルバニウム鋼板、亜鉛メッキ鋼板など

上記基材からなる本発明の非粘着性複合材を用いると、油汚れ、こびりつきなどに対する優れた非粘着性、ふきとり性を効果的に利用でき、特に透明性、意匠性に優れ、さらにつぶしなどに対する摩耗や傷つきを改善できる。

25 ② エアコン（室内機の吹出口、フィルター、室外機の外装、吹出口、プロペラなど）

- 基材：樹脂（PPなど）、アルミニウム、ガルバニ

ウム鋼板、亜鉛メッキ鋼板など

上記基材からなる本発明の非粘着性複合材を用いると、
ほこり、ばい煙、たばこのやにななどの汚れに対する優れ
た非粘着性、ふきとり性を効果的に利用でき、特に透明
5 性、意匠性、加工性を改善できる。

③冷蔵庫（外装、内装の表面）

基材：樹脂（PPなど）、アルミニウム、SUS、
ガルバニウム鋼板、亜鉛メッキ鋼板など

上記基材からなる本発明の非粘着性複合材を用いると、
10 食品、調味料などの汚れ、こびりつきなどに対する優れ
た非粘着性、ふきとり性を効果的に利用でき、特に透明
性、意匠性、加工性を改善できる。

実施の形態4（耐候性複合材）

従来から、建築用ガラス、各種内外壁材、屋根材およ
び内外装材などの建材、標識、信号機、カードレール、
電柱や防音壁などの土木用部材などは、周囲、環境にさ
らされて使用されているため、その表面には特に耐候性
が求められており、さらにはほこり、排気ガスや雨筋に対
する防汚性、透明性、意匠性などが求められている。こ
れら建材を構成する基材はガラス、金属、セラミック、
合成樹脂やコンクリートなどからなり、その表面は何ら
の処理も施されていないものもあるが、前記要請に対し、
建材に用いる複合材に、耐候性、耐熱性、耐薬品性、耐
蝕性、表面特性（非粘着性、低摩擦性など）、電気絶縁
性などに優れている含フッ素重合体が各種建材の表面な
どに適用されている。しかし含フッ素重合体はその優れ
た非粘着性に起因して金属などの基材の表面との接着性
が充分ではなく、（1）接着剤を用いるか、（2）基材

表面にサンドブラストや電気化学的な方法でエッチングを行ない、表面に凹凸を設け、投錨（アンカー）効果で接着を行なう必要がある。

しかし、(1)のように接着剤を用いる方法では、耐熱性があつて、透明で高い接着力を有する接着剤がないため、また、(2)のように基材表面に凹凸を設ける方法では凹凸の生成により表面を著しく荒らすことになり、ガラス基材の透明性や金属系基材の金属光沢などの色調を活かすことができないという意匠性の問題がある。さらに、仮に、透明な接着剤が開発されたとしても、含フッ素重合体は柔らかいために、外装用建材などに施したばあい、ゴミやほこり、汚れなどが、被膜中に埋め込まれやすく、そのために汚れがつきやすく、また取り除きにくく、透明性、意匠性を低下させたりする。

これらを解決する試みとして含フッ素重合体からなる被膜にガラス系やアルミニウム系などの無機充填材を添加して硬さを付与することが行なわれているが、被膜がもろくなったり、透明性や意匠性などを低下してしまうという問題があった。

また、雨天時などに車のウインドウガラスやサイドミラーに付着した水滴をはじき、視界を良好にすることを目的として、ガラスに撥水性を付与する検討が種々行なわれており、これらを耐候性を求める分野で利用することが考えられる。

そこで、前述の提案（特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報、特開平5-51238

号、特開平6-329442号、特開平6-340451号、特開平7-102207号、特開平7-157335号各公報)がなされていることが引用される。

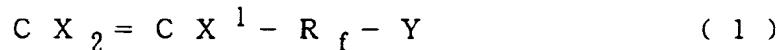
しかし、前述のとおり、これら従来のゾルーゲル法によっても、透明性に優れ、かつ耐摩耗性、耐熱性、撥水撥油性、耐傷付き性に優れた耐候性の被膜はえられていない。

本発明の被覆用組成物を基材に適用してえられる耐候性複合材は、第1に優れた耐候性を長期間維持できることから、第2に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が良好な界面接着性をもって金属酸化物(B)からなる被膜中で均一に分散し該被膜が充分な硬さ、透明性および接着性を有することから、第3に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子(B)からなる被膜が良好な耐熱性、耐摩耗性、耐傷付き性、防汚性、撥水性および抗菌性などを有することから、各種機器や器具、建材などに用いることができる。

本発明によれば、(a)ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~50モル%と

(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50~99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が金属酸化物(B)層中に分散している被膜を基材表面に有する耐候性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1)：



(式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、
5 カルボキシエステル基またはエポキシ基、Xおよび X^1 は
同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭
素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1
～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40
10 のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数
1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン
15 基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含
フッ素エチレン性単量体である前記耐候性複合材を提供
することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体
15 (A)が前記重合体(I)である前記耐候性複合材を提
供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体
(A)が前記重合体(II)である前記耐候性複合材を提
供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体
(A)が前記重合体(III)である前記耐候性複合材を提
供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がケイ素
の酸化物である前記耐候性複合材を提供することができ
25 る。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がアルミ
ニウムの酸化物である前記耐候性複合材を提供するこ
とができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物（B）がチタニウムの酸化物である前記耐候性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が金属系基材である前記耐候性複合材を提供することができる。
5

また本発明によれば、前記基材が非金属系無機基材である前記耐候性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がガラス基材である前記耐候性複合材を提供することができる。

10 また本発明によれば、前記基材がコンクリートからなる前記耐候性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がセメントからなる前記耐候性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がタイルからなる前記耐候性複合材を提供することができる。
15

また本発明によれば、前記基材が陶板からなる前記耐候性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が合成樹脂基材である前記耐候性複合材を提供することができる。

20 なお、本発明の耐候性複合材においては前記被覆用組成物、被膜およびその製法についての記載が原則として適用できるが、以下、特に好ましい態様について説明する。

本発明の耐候性複合材の基材としては、前記の基材のうち、金属系基材としては、アルミニウム、ステンレス、鉄、チタンなどの鋼板およびこれらに溶融亜鉛メッキ、アルミニウムメッキなどを施したメッキ鋼板、クロム酸、リン酸などの酸化処理をした化成処理鋼板、陽極酸化を

施したアルマイト処理鋼板などのものが通常用いられている。

また、非金属系無機基材としては結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、複層ガラスなどのガラス系基材、タイル、大型陶板、セラミックパネル、レンガなどの窯業系基材、御影石、大理石などの天然石、高強度コンクリート、ガラス繊維強化コンクリート（GRC）、炭素繊維強化コンクリート（CFRC）、軽量気泡発泡コンクリート（ALC）、複合ALCなどのコンクリート系基材、押出成形セメント、複合成形セメントなどのセメント系基材、その他石綿スレート、ホーロー鋼板などのものが通常用いられている。

さらにまた、合成樹脂基材としてはポリカーボネート、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、人工大理石（不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂を主体とする）、その他塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂またはウレタン樹脂を塗装した塗装鋼板などが用いられている。

なかでも、透明性が要求される部分には非金属無機基材のガラス類、合成樹脂基材のアクリル樹脂やポリカーボネートなどが通常使用されている。

本発明の耐候性複合材における金属酸化物被膜の膜厚は、適用する機器や器具の種類や部位により異なるが、0.01～100μmであり、好ましくは0.1～70μmであり、特に好ましくは1～50μmである。

本発明の耐候性複合材を用いることのできる好適な機器や器具、建材およびその部分を以下に具体的に分野別に列挙するが、これらのみに限られるものではない。

[1] 建材

建材については、太陽光や雨風にさらされることから、耐候性が要求される材料設備などが多い。以下、各建材について、耐候性に加えて奏される効果に触れつつ例示する。

① 建築用ガラス

建築用ガラスのほか、ならびに建築用磨き板ガラス（窓ガラス）、ステンドグラスの窓、風防ガラス、遮光割合調節機能をもつガラスなど。

これらにおいては、本発明の耐候性複合材のもつ透明性、防汚性、難燃性を特に効果的に利用することができる。

② 外壁材、屋根材および外装材（金属製）

(a) 壁用金属製外装建材のほか、金属性建築材料、建築用金属製外装パネル、金属製フェンス、金属製タイルおよび金属製建築板など

(b) 金属製屋根材のほか、ソーラーシステム内蔵屋根材など

(c) 金属製開扉のほか、金属製格子、金属製シャッター、金属製柵および金属製ポーチ（建築用）など

(d) 金属製ブラインド（野外用、屋外用）、とい、サッシおよび雨戸など

(e) 金属製天井板のほか、金属製床タイル、塩化ビニル化粧シートを表面にコーティングした金属製壁板など

(f) その他自動車用金属製駐車設備、一般的な金属製美術品など

これらにおいては、本発明の耐候性複合材のもつ非粘着性、防汚性、透明性（意匠性）を特に効果的に使用す

ることができる。

③外壁材、屋根材および外装材（非金属無機製）

(a) セグメント状またはタイルもしくはスライスした天然石を貼り付けたコンクリートブロック、セグメント状または表面がゴム素材からなるコンクリート舗装板、GRC（繊維補強コンクリート）製壁材などの補強されていてもよいコンクリート板

(b) 表面がタイル調のセメントなどのセメント押出成形物

10 (c) 人造石材などの建築用石材

(d) 建築用タイル、ラスター釉タイル、床タイル、セラミックタイルおよび陶磁製ボーダータイルなどのタイル

15 (e) 非金属製の建築用外装材、建築材、建築用パネルおよび建築用壁タイルなどの建築用ならびに壁用外装材

(f) ソーラーシステム内蔵セラミック製屋根材などの屋根材

(g) 墓碑、墓標などの墓石

20 (h) 石、コンクリートまたは大理石製の小像、小立像、像、胸像およびその他の美術品

これらにおいては、本発明の耐候性複合材のもつ非粘着性、防汚性、防水性、透明性（意匠性）、加工性、密着性、前記(c)についてはさらに耐摩耗性、ならびに前記(g)および(h)についてはさらに風化防止性を特に効果的に利用することができる。

25 ④外壁材、屋根材および外装材（樹脂性）

(a) 床板および天井板など

(b) 格子、とい、室内用を含むプラインドおよび扉な

ど

- (c) コンクリート用プラスチック製パネル
 - (d) 建築用ガスケット
 - (e) 防虫、紫外線・熱線遮断および飛散防止用フィルム付きカーテン、覆いならびに日よけなど
 - 5 (f) 石または表面に石の模様を付したポリ塩化ビニル製床材
 - (g) ソーラーシステム内蔵プラスチック製屋根材
 - (h) 隙間を有し、かつ水はけ可能な組合わせ式ポリビニルクロライド製タイル
 - 10 (i) 合成樹脂製サッシ
- これらにおいては、本発明の耐候性複合材のもつ非粘着性、防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、密着性を特に効果的に利用することができる。
- 15 ⑤外壁材および屋根材（木製）
 - (a) 家庭用具の製造用木材、ベニヤ板、木製パネルなどの建築用木材板および化粧板など
 - (b) 木製フェンス、室内取付用ドアおよび木製窓枠など
 - 20 (c) 合板の裏面にゴム製弾性材を貼り付けてなる木製建材
 - (d) 木製の建築用組立てセット
- これらにおいても、本発明の耐候性複合材のもつ非粘着性、防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性および密着性を特に効果的に利用することができる。
- 25 ⑥土木
 - (a) バス停留所用標識、街路用標識およびガードレール取付用標識などの標識

- (b) 発行式信号機および機械式信号機などの信号機
 - (c) 各種基材からなるガードレール
 - (d) 各種基材からなる電柱
 - (e) 防音壁
- 5 (f) その他建築用または構築用のプラスチック製コンクリート型枠など

これらにおいては、本発明の耐候性複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性、加工性、密着性、前記(f)については離型性を特に効果的に利用することができる。

10 [2] 太陽電池

太陽電池の分野においても、当該太陽電池は太陽光や風雨に絶えずさらされて用いられていることから、太陽電池モジュール全体としても、また各部品においても耐候性が求められる。以下に本発明の耐候性複合材を適用することのできるものについて、耐候性のほかに奏される効果とともに列記する。

① 太陽電池カバー

適用箇所：最表面

20 基材：アモルファスシリコン、単結晶、多結晶シリコン、充填剤層(EVA、ガラスなど)

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：透明性、耐候性、防汚性、難燃性。

[3] 自動車

25 自動車関連についても、ボディやガラスなどの外装材には、建材と同様に太陽光や雨風にさらされることから耐候性が求められる。各自動車関連用途について耐候性に加えて奏される効果についてふれつつ例示する。

① 自動車、電車車両

適用箇所：ボディ

基材：鋼板、その他金属、アクリルなどの塗装面

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料、フィルム

効果：加工性、透明、意匠性、防汚性、ふきとり性。

② 自動車、車両用ガラス

適用箇所：窓、フロントガラス、リアガラス、サイドガラス

基材：ガラス

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料、フィルム

効果：透明性、加工性、防汚性、ふきとり性、撥水性、飛散防止性。

③ ライト類（ヘッドライト、テールランプ、ウインカー）

適用箇所：カバー材表面、電球表面

基材：ガラス、ポリカボネット

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料、フィルム

効果：耐候性、防汚性、加工性、撥水性。

④ ホイール

適用箇所：表面

基材：アルミ、鋳鉄、樹脂（PP、ABS、PC、PPE、アロイ類）

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

適用形態：塗料

効果：耐候性、防汚性、透明性・意匠性、加工性。

[4] その他

① 碁子、パンタグラフ

適用箇所：表面

基材：陶器

官能基含有含フッ素重合体：I、II、III

5 適用形態：塗料

効果：加工性、耐候性、防汚性

実施の形態5（摺動性複合材）

従来から家電製品の分野において、たとえばアイロンの加熱面などは使用時に衣服などに押しつけながら摺り動かして用いるため、低摩擦性や耐摩耗性などのいわゆる摺動性が求められており、摺動性に優れた材料をそうした部位に使用することが要請されている。

こうした要請に対し、たとえば、低摩擦性などの摺動性、耐熱性、耐薬品性、耐蝕性、耐候性、非粘着性、電気絶縁性などに優れている含フッ素重合体がアイロン加熱面などに適用されている。しかし含フッ素重合体はその優れた非粘着性に起因して金属表面との接着性が充分ではなく、(1)接着剤を用いるか、(2)基材表面にサンドブラストや電気化学的な方法でエッチングを行ない、表面に凹凸を設け、投錨(アンカー)効果で接着を行なう必要がある。

しかし、(1)のように接着剤を用いる方法では、耐熱性があって、透明で高い接着力を有する接着剤がないため、また、(2)のように基材表面に凹凸を設ける方法では凹凸の生成により表面を著しく荒らすことになり、ガラス基材の透明性や金属系基材の金属光沢などの色調を活かすことができないという意匠性の問題がある。さらに、仮に、透明な接着剤が開発されたとしても、摺動

面などの表面の被膜を構成する含フッ素重合体は柔らかいため、たとえば長時間使用中摩擦・摩耗により被膜に傷がついて透明性や意匠性が低下したり、また摩耗することにより含フッ素重合体本来の摺動性（低摩擦性）、
5 非粘着性や撥水性が低下したりする。

これらを解決する試みとして含フッ素重合体からなる被膜にガラス系やアルミニウム系などの無機充填材を添加して硬さを付与することが行なわれているが、被膜がもろくなったり、透明性や意匠性などを低下してしまう
10 という問題があった。

また、雨天時などに車のウインドウガラスやサイドミラーに付着した水滴をはじき、視界を良好にすることを目的として、ガラスに撥水性を付与する検討が種々行なわれており、これらを摺動性（低摩擦性）を求める分野
15 で利用することが考えられる。

そこで、前述の提案（特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報、特開平5-51238号、特開平6-329442号、特開平6-340451号、特開平7-102207号、特開平7-157335号各公報）がなされていることが引用される。
20

しかし、前述のとおり、これら従来のゾルーゲル法によっても、透明性に優れ、かつ耐熱性、撥水撥油性、耐傷付き性、ならびに低摩擦性および耐摩耗性などの摺動性に優れた被膜はえられていない。
25

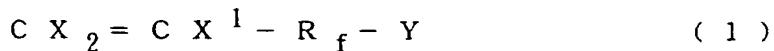
本発明の被覆用組成物を基材に適用してえられる摺動性複合材は、第1に優れた摺動性を長期間維持できるこ

とから、第2に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が良好な界面接着性をもって金属酸化物(B)からなる被膜中で均一に分散し該被膜が充分な硬さ、透明性および接着性を有することから、第3に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)および金属酸化物(B)からなる被膜が良好な耐熱性、耐傷付き性、防汚性、撥水性および抗菌性などを有することから、各種機器や器具などに用いることができる。

本発明によれば、(a)ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~50モル%と

(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50~99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が金属酸化物(B)層中に分散している被膜を基材表面に有する摺動性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1)：



(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエ斯特ル基またはエポキシ基、XおよびX¹は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1~40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1~40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数

1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体である前記摺動性複合材を提供することができる。

5 また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(I)である前記摺動性複合材を提供することができる。

10 また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(II)である前記摺動性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がケイ素の酸化物である前記摺動性複合材を提供することができる。

15 また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がアルミニウムの酸化物である前記摺動性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がチタニウムの酸化物である前記摺動性複合材を提供することができる。

20 また本発明によれば、前記基材が金属系基材である前記摺動性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材がガラス基材である前記摺動性複合材を提供することができる。

25 また本発明によれば、前記基材が合成樹脂基材である前記摺動性複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が陶磁器である前記摺動性複合材を提供することができる。

なお、本発明の摺動性複合材においては前記被覆用組

成物、被膜およびその製法についての記載が原則として適用できるが、以下、特に好ましい態様について説明する。

本発明の摺動性複合材の基材としては、前記の基材のすべてが採用できるが、特に多く使用されるものとしては、たとえば金属系基材として

- 5 ① 冷延鋼板、
- ② メッキ鋼板、たとえば、Znメッキ鋼板あるいはZn合金メッキ鋼板、Alメッキ鋼板あるいはAl合金メッキ鋼板、Crメッキ鋼板（TFS）、Niメッキ鋼板、Cuメッキ鋼板、ガルバニウム鋼板など、
- 10 ③ アルミニウム板、
- ④ チタン板、
- ⑤ ステンレス板、

15 などのものがあげられる。

そのほか、透明性が要求される部分にセラミックス系基材のガラス類、樹脂系基材のアクリル樹脂やポリカーボネートなどが通常使用されている。

本発明の摺動性複合材における金属酸化物被膜の膜厚は、適用する機器や器具の種類や部位により異なるが、0.01～100μmであり、好ましくは0.01～50μmであり、特に好ましくは0.02～20μmである。

本発明の摺動性複合材を用いることのできる好適な機器や器具およびその部分を以下に具体的に分野別に列挙するが、これらのみに限られるものではない。

[1] OA関連機器

OA関連機器は紙を送る際に接触する部分など、耐摩耗性や低摩耗性など優れた摺動性が求められる部分も多

い。以下、摺動性のほかに奏される効果に触れつつそれらの代表例をあげるが、これらのみに限られるものではない。

①電子複写機、ファクシミリ

紙に接触して該紙を送るための部分の材料として好適である。たとえばつきのものがあげられる。

(a) 分離爪および定着軸受け(表面)

基材：耐熱性樹脂(たとえばPPS、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、POMまたはPEEKなど)からなるもの

官能基含有含フッ素重合体：I、II

適用形態：塗料

この摺動性複合材を用いると、トナー非粘着性、耐摩耗性、紙送り性に優れ、ロールを傷付けにくい分離爪および低摩擦性、耐摩耗性、耐熱性に優れた定着軸受けをうることができ、官能基含有含フッ素重合体が接着性に接着性に優れることからプライマー層を必要とせず製造加工性にも優れる。

(b) 排紙コロおよび排紙ガイド

基材：樹脂(たとえばポリエーテルサルファイド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、POMまたはPEEKなど)からなるもの

官能基含有含フッ素重合体：I、II

適用形態：塗料

本発明の摺動性複合材を用いると、トナー非粘着性、耐摩耗性に優れる排紙コロおよび排紙ガイドをうことができ、官能基含有含フッ素重合体が接着性に優れるためにプライマー層を必要とせず製造加工性にも優れる。

[2] 家電製品

家電製品についても耐摩耗性などを含む摺動性が要求される部位（部品）などがある。以下、各家電製品について、摺動性に加えて奏される効果に触れつつ例示する。
5 したがって本発明はこれら部品および家電製品にも関する。

① アイロン

適用箇所： 加熱面

基材： S U S 、 鋼板

10 官能基含有フッ素重合体： I 、 II

適用形態： 塗料

これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ耐熱性、加工性、意匠性を特に効果的に利用することができる。

15 [3] 住宅設備機器

住宅設備機器についても、使用時の取扱い易さなどの要請により、耐摩耗性、低摩耗性を含む摺動性が要求される部位（部品）などがある。以下、それら住宅設備機器およびその部位について、摺動性に加えて奏される効果に触れつつ例示する。したがって本発明はこれら住宅設備機器およびその部位（部品）にも関する。

① エスカレーター

適用箇所： スカート部の表面（巻き込み防止）

基材： S U S 、 鋼板

25 官能基含有フッ素重合体： I 、 II

適用形態： 塗料

これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ加工性、意匠性、耐候性を特に効果的に利用することができ

る。

[4] 自動車

自動車用のエンジン、ギアなどにも摺動性、耐熱性、耐薬品性を必要とする部位（部品）が数多くある。

5 ① ロータリーエンジン

適用箇所：内壁

基材：アルミニウム、鋼板

官能基含有フッ素重合体：I、II

適用形態：塗料

10 これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ加工性、耐熱性、非粘着性、防汚性を特に効果的に利用することができる。

② ピストン、ピストンリング

適用箇所：表面

15 基材：アルミニウム、鋼板

官能基含有フッ素重合体：I、II

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ加工性、耐熱性を特に効果的に利用することができる。

20 ③ スロットシャフト

適用箇所：表面

基材：アルミニウム、鉄系金属

官能基含有フッ素重合体：I、II

適用形態：塗料

25 これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ加工性、耐熱性を特に効果的に利用することができる。

その他ステアリング、ヒンジピン、各種ギア、ブレーキシュー、ペアリングテナーなどの表面に塗料などの形

態で塗布し摺動性を付与できる。

[5] その他

① ボルトナット

適用箇所：表面

5 基材：鉄

官能基含有フッ素重合体：I、II

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ加工性、防錆性、耐薬品性、低トルク施工性を特に効果的に
10 利用することができる。

② ハサミ、ノコギリ、包丁などの刃物

適用箇所：刃表面

基材：鉄

官能基含有フッ素重合体：I、II

15 適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ非粘着性、防汚染性、加工性、低荷重での切断性を有し効果的に利用することができる。

③ ポンプ部品

20 適用箇所：プランジャー内面・表面、ギア表面

基材：アルミニウム、鉄

官能基含有フッ素重合体：I、II

適用形態：塗料、フィルム

これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ耐薬品性、加工性、耐摩耗性を特に効果的に利用することができる。
25

④ エアコン部品（カーエアコン、ルームエアコン他）

適用箇所：ピストンリング、チップシール

基材：アルミニウム、鉄

官能基含有含フッ素重合体：I、II

適用形態：塗料

これらにおいては、本発明の摺動性複合材のもつ加工性、耐薬品性などを特に効果的に利用することができる。

その他、自動販売機部品、カメラ部品、医薬機器部品（胃カメラ部品など）、時計部品、農機具部品、機械工業用無給油軸受類などに用いることができる。

実施の形態6（調理機器用複合材）

ホットプレートや炊飯器に代表される調理機器は、調理時間の短縮や、調理してえられた食べ物のおいしさへの追求のため、より高温での調理ができることが望まれている。また、そのような機器は調理後に簡単に片づけることができるように油およびこげなどの汚れの除去が容易であることが望まれているとともに、長期間の使用によりヘラやタワシなどで表面に傷がついたり摩耗しないことも求められている。さらに物品の外観に係わることから意匠性がよいことも望まれている。

こうした要請に対し、調理機器に用いる複合材に、耐熱性、耐薬品性、耐蝕性、耐候性、表面特性（非粘着性、低摩擦性など）、電気絶縁性などに優れている含フッ素重合体が炊飯器やホットプレートなどの調理機器の加熱面などに適用されている。しかし含フッ素重合体はその優れた非粘着性に起因して金属表面との接着性が充分ではなく、（1）接着剤を用いるか、（2）基材表面にサンドブラストや電気化学的な方法でエッチングを行ない、表面に凹凸を設け、投錨（アンカー）効果で接着を行う必要がある。

しかし、(1)のように接着剤を用いる方法では、耐熱性があつて、透明で高い接着力を有する接着剤がないため、また、(2)のように基材表面に凹凸を設ける方法では凹凸の生成により表面を著しく荒らすことになり、
5 ガラス基材の透明性や金属系基材の金属光沢などの色調を活かすことができないという意匠性の問題がある。さらに、仮に、透明な接着剤が開発されたとしても、加熱調理面などの表面の被膜を構成する含フッ素重合体は柔らかいため、たとえば長時間使用中または、ヘラやタワ
10 シなどを用いて洗浄するうちに表面の被膜に傷がついて透明性や意匠性が低下したり、また摩耗することにより含フッ素重合体本来の撥水性や非粘着性が低下したりする。

これらを解決する試みとして含フッ素重合体からなる被膜にガラス系やアルミニウム系などの無機充填材を添加して硬さを付与することが行なわれているが、被膜がもろくなったり、透明性や意匠性などを低下してしまうという問題があった。

また、雨天時などに車のウインドウガラスやサイドミラーに付着した水滴をはじき、視界を良好にすることを目的として、ガラスに撥水性を付与する検討が種々行なわれており、これらを調理機器の分野で利用することが考えられる。

そこで、前述の提案（特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報、特開平5-51238号、特開平6-329442号、特開平6-340451

号、特開平7-102207号、特開平7-157335号各公報)がなされていることが引用される。

しかし、前述のとおり、これら従来のゾルーゲル法によつても、透明性に優れ、かつ耐摩耗性、耐熱性、撥水撥油性、耐傷付き性に優れた被膜はえられていない。
5

本発明の被覆用組成物を基材に適用してえられる調理機器用複合材は、第1に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が良好な界面接着性をもつて金属酸化物(B)からなる被膜中で均一に分散し該被膜が充分な硬さ、透明性および接着性を有することから、第2に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)および金属酸化物(B)からなる被膜が良好な非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、耐傷付き性、防汚性、撥水性および抗菌性などを有することから、各種調理機器に用いることができる。
10
15

本発明によれば、(a)ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~50モル%と

(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50~99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が金属酸化物(B)層中に分散している被膜を基材表面に有する調理機器用複合材を提供することができる。
20
25

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)が式(1)：

$$C X_2 = C X^1 - R_f - Y \quad (1)$$

(式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、XおよびX¹は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性单量体である前記調理機器用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(I)である前記調理機器用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(II)である前記調理機器用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(III)である前記調理機器用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がケイ素の酸化物である前記調理機器用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がアルミニウムの酸化物である前記調理機器用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がチタニウムの酸化物である前記調理機器用複合材を提供するこ

とができる。

また本発明によれば、前記基材が金属系基材である前記調理機器用複合材を提供することができる。

5 また本発明によれば、前記基材がガラス基材である前記調理機器用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が合成樹脂基材である前記調理機器用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が陶磁器である前記調理機器用複合材を提供することができる。

10 さらに本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる調理機器を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる加熱調理機器を提供することができる。

15 また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなるホットプレートを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製加熱面に用いてなるホットプレートを提供することができる。

20 また本発明によれば、前記調理機器用複合材をガラス製の蓋に用いてなるホットプレートを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなるオープンレンジを提供することができる。

25 また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるオープンレンジを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材をクッキングプレートに用いてなるオープンレンジを提供するこ

とができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材をガラス製の扉に用いてなるオーブンレンジを提供することができる。

5 また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる加熱鍋を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製加熱面に用いてなる加熱鍋を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材をガラス製の蓋に用いてなる加熱鍋を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなるフライパンを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製加熱面に用いてなるフライパンを提供することができる。

15 また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなるフライヤーを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるフライヤーを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材をガラス製内面に用いてなるフライヤーを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる炊飯器を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製内面に用いてなる炊飯器を提供することができる。

25 また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製内蓋に用いてなる炊飯器を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなるジャーを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製内面に用いてなるジャーを提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を金属製内蓋に用いてなるジャーを提供することができる。

5 また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる食器または容器を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる金属製食器または容器を提供することができる。

10 また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなるガラス製食器または容器を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる食品加工用調理機器を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる食品混合用調理機器を提供することができる。

15 また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなる食品切断加工用調理機器を提供することができる。

また本発明によれば、前記調理機器用複合材を用いてなるベーカリー機器を提供することができる。

なお、本発明の調理機器用複合材においては前記被覆用組成物、被膜およびその製法についての記載が原則として適用できるが、以下、特に好ましい態様について説明する。

本発明の調理機器用複合材の基材としては、前記の基材のうち、金属系基材としては、

25 ①冷延鋼板、

②メッキ鋼板、たとえば、Znメッキ鋼板あるいはZn合金メッキ鋼板、Alメッキ鋼板あるいはAl合金メッキ鋼板、Crメッキ鋼板(TFS)、Niメッキ鋼板、

Cuメッキ鋼板、ガルバニウム鋼板など、

- ③アルミニウム板、
- ④チタン板、
- ⑤ステンレス板、

などのものが通常用いられている。

そのほか、透明性が要求される部分にセラミックス系基材のガラス類、樹脂系基材のアクリル樹脂やポリカーボネートなどが通常使用されている。

本発明の調理機器用複合材における金属酸化物被膜の膜厚は、適用する調理機器の種類や部位により異なるが、
10 0.01～100 μmであり、好ましくは0.01～50
μmであり、特に好ましくは0.02～20 μmである。

本発明の調理機器用複合材を用いることのできる好適な調理機器およびその部分を以下に具体的に調理機器の分野別に列挙する。したがって、本発明は後述する調理機器および各種部分にも関する。

また、それらを項目ごとに分類して整理し、表1～7に示した。

①ジャーおよびポット

20 (a) 電気式湯沸かし機などを含む電気ポットの内面および内蓋など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ防汚性（湯垢に対する）、耐熱水性および抗菌性を特に効果的に利用することができる。

25 (b) ガスおよび電気炊飯器、ならびに洗米機構を有する炊飯器などの内釜内面ならびに内蓋など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性（御飯粒、焦げつきに対する）防汚性および耐

熱性を特に効果的に利用することができ、さらにたわしなどでの洗浄時の被膜の摩耗、傷つきなどによる性能低下を改善できる。

②調理機器

5 (a) フライパン、バット、調理用・家庭用手動ミキサー、ざる、包丁、パン用モルダー、パン用リバースシート、パン用分割丸め機などの表面ならびにボールおよび米びつなどの内面、前記ミキサーにあってはその羽根など。

10 これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）、防汚性および耐熱性を特に効果的に利用することができる。さらに金属ヘラなどの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

15 (b) 家庭用電気食品粉碎機、電気フードクラッシャー、台所電気式肉ひき機、台所用電気式ブレンダーおよび台所用電気式ミキサーなどの電気式フードプロセッサーなどの内面ならびに羽根など。

20 これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性（野菜や肉汁に対する）および防汚性を特に効果的に利用することができる。

③ガステーブル

(a) ガスボンベ組込式ガスコンロなどのガスコンロの天板、側面、表面およびそれらの汁受皿覆いの表面など。

25 これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性（油汚れに対する）、耐熱性および透明性（色、模様などに関する意匠性）を特に効果的に利用することができ、さらにたわしなどで磨いたばあいの摩耗や傷つきによる性能低下を改善できる。

④ トースター、レンジなどを含むオープンレンジ類

(a) 業務用オープン、電気オープン（業務用を含む）、業務用温蔵庫付電気オープン、業務用炊事オープン、業務用炊事レンジなどのオープン（台所用レンジ）、業務用パン焼きがま、家庭用自動パン焼き器などの製パン用オープン、トースター、パン用トースターなどの電気オープントースターおよび業務用電子レンジ、電子オープンレンジなどの電子レンジの内面（金属部分）ならびにレンジ用パンなど。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性（油や焦げつきに対する）、防汚性、耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

(b) 前記(a)にあげたオープンレンジ類の扉内面など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、耐熱性、透明性、および電子レンジのはあるいは耐エネルギー線性を特に効果的に利用することができる。

⑤ 鍋および釜

(a) ガラス鍋、ホーロー鍋、アルミ鍋、電気式揚げなべ、電気てんぶら鍋、電気式圧力なべおよび電気式圧力シチューなべなどの鍋ならびに釜などの内面など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れ、前記揚げなべおよびてんぶら鍋にあっては油に対する）および耐熱性を特に効果的に利用することができ、さらにへらやたわしなどでの摩耗や傷つきを改善できる。

(b) 前記 (a) にあげた鍋および釜の蓋など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ前記 (a) にあげた性質のほか、透明性を特に効果的に利用することができる。

5 ⑥ 生ごみ処理機

家庭用調理くず処理機、生ごみの堆肥化装置などの調理くず（廃棄物）処理機の内面など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性および防汚性を特に効果的に利用することができる。

10 ⑦ その他の加熱調理機器

(a) ホットプレートの加熱面および蓋など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）、耐熱性および蓋にあっては透明性を特に効果的に利用することができ、金属へらなどの摩耗や、傷つきによる性能低下、外観悪化を改善できる。

(b) 電磁レンジ、電磁コンロなどの電磁調理機の調理面など。

20 これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、耐熱性および透明性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つきを改善できる。

(c) 業務用食品蒸器などの電気蒸し器などの内面、扉内卵および蓋など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ非粘着性、防汚性、耐熱性および耐スチーム性を特に効果的に利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷

つきを改善できる。

(d) 業務用茹で麺器の内面および蓋など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ
5 非粘着性、防汚性、耐熱性および耐熱水性を特に効果的に
利用することができ、たわしなどによる摩耗や傷つき
を改善できる。

(e) 業務用調理焼物器の内面、内面（金属部分）、扉
内面およびレンジ用パンなど。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ
10 非粘着性（焦げつき、こびりつき汚れに対する）および
耐熱性を特に効果的に利用することができ、たわしなど
による摩耗や傷つきを改善できる。

(f) 業務用食器、食缶洗浄機などの内面など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ
15 非粘着性、防汚性および耐熱水性を特に効果的に利用す
ることができる。

(g) 業務用温蔵庫の内面および扉内面など。

これらにおいては、本発明の調理機器用複合材のもつ
20 非粘着性、防汚性、透明性および耐熱性を特に効果的に
利用することができる。

さらに、本発明の調理機器用複合材を好ましく適用で
きる前記以外の調理機器としては、実施の形態1で列挙
したものと同様のものがあげられる。

表 1

製品分類	代表的最終製品	課題(具体的ニーズ)	従来技術の問題点	本発明の効果
ジャー・パット	湯気ボット	湯垢の防汚性、耐熱性、抗錆性	プライマーが必要、加工性、意匠性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着性、加工性(プライマー不要)、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
電気炊飯ジャー	加熱炊飯・焦げ付きの非粘着性、耐熱性		プライマーが必要、加工性、意匠性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着性、加工性(プライマー不要)、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
調理機器	焦げ付き・こびり付き汚れの非粘着性、防汚性、耐熱性		加工性、透明性、意匠性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着性、加工性(プライマー不要)、透明性、意匠性が向上、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
電気式	野菜や肉の血漬に対する非粘着性、防汚性			
ガスステーキル	油汚れの非粘着性、耐熱性、透明性、意匠性(色、様様)	加工性、意匠性がわるい、傷つきやすい(外観低下)		接着性、加工性(プライマー不要)、透明性、意匠性が向上、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
オーブンレンジ類 (トースター、レンジ)	油・焦げ付きの非粘着性、防汚性、耐熱性、非粘着性、透明性	加工性、耐熱・耐久性がわるい、ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着性(加工性)、透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ	
製パン用 オーブンレンジ	油・焦げ付きの非粘着性、防汚性、耐熱性、非粘着性、透明性	加工性、耐熱・耐久性がわるい、ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着性(加工性)、透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ	
電気オーブン トースター	油・焦げ付きの非粘着性、防汚性、耐熱性、非粘着性、透明性	加工性、耐熱・耐久性がわるい、ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着性(加工性)、透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ	
電子レンジ	非粘着性、耐熱性、耐エネルギー線性、透明性	加工性、耐熱・耐久性がわるい、ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着性(加工性)、透明性維持、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ	

表 2

製品分類	代表的最終製品	課題(具体的ニーズ)	従来技術の問題点	本発明の効果
器、釜	ガラス鍋 焦げ付き、こびり付き汚れの非粘着性、耐熱性、透明性	ふき取り性がわるい(ワッセナイト処理品はない)、耐熱性、透明性、耐摩耗性、耐傷付き性(耐久性不足)	接着力(加工性)、透明性、耐摩耗性、耐傷付き性	
電気式鍋 なべ	油の非粘着性、耐熱性、透明性	加工性、意匠性、耐熱性、 ふき取り性がわるい(ワッセナイト処理品はない)、 透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着力、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性	
電気式圧力 なべ	焦げ付き、こびり付き汚れの非粘着性、耐熱性、 透明性	加工性、意匠性、耐熱性、 ふき取り性がわるい(ワッセナイト処理品はない)、 透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着力、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性	
電気式圧力 シチュー なべ	焦げ付き、こびり付き汚れの非粘着性、耐熱性、 透明性	加工性、意匠性、耐熱性、 ふき取り性がわるい(ワッセナイト処理品はない)、 透明性がわるい、摩耗、傷つきやすい(耐久性不足)	接着力、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性	

表 3

製品 分類	代表的 最終製品	課題 (具体的ニーズ)	従来技術の問題点	本発明の効果
その他 加熱調理 器	ホット プレート	焦げ付き、こびり付き汚れの非接着性、耐熱性、 非粘着性、透明性	加工性、耐熱性、摩耗、傷つきやすい(耐久性) ふき取り性がわるい(フッ素樹脂処理品はない)、耐摩耗性、耐傷付き性、透明性が硬さ 透明性がわるい	接着性、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ
電磁調理機	非粘着性、耐熱性、透明性	加工性、摩耗、傷付きやすい(耐久性)	接着性、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ	
専用蒸し器	非粘着性、防汚性、耐熱性、耐スチーム性	加工性、摩耗、傷付きやすい(耐久性)	接着性、加工性(プライマー不要)、 耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ	
業務用 茹で器	非粘着性、防汚性、耐熱性、耐熱水性	加工性、摩耗、傷付きやすい(耐久性)	接着性、加工性(プライマー不要)、 耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ	
業務用 調理焼物器	焦げ付き・こびり付き汚れの非接着性、耐熱性	加工性、耐熱性、摩耗、傷つきやすい(耐久性)	接着性、加工性(プライマー不要)、 透明性、耐摩耗性、耐傷付き性、硬さ	
業務用 食缶 洗浄機	非粘着性、防汚性、耐熱水性	加工性、意匠性	接着性、加工性(プライマー不要)	
業務用 温碗机	非粘着性、防汚性、透明性、耐熱性	加工性、意匠性、透明性	接着性、加工性(プライマー不要)	
生ごみ 処理機	調理くず 処理機	加工性、意匠性	接着性、加工性(プライマー不要)	

4

* 本発明の官能基含有フッ素エチレン重合体 (A)

表 5

製品分類	代表的最終製品	類似製品	適用部分	基材の具体例	好ましい重合体*	金属酸化物	適用形態	その他類似品
ガスステーブル	ガスコンロ ガスボンベ組込式のガスコンロ ガスコンロの計受皿覆い(金属製)		天板・側面・表面 天板・側面・表面 表面	金属 金属 金属	1、Ⅱ	Si、Al、 Ti	塗料	ローレンジ、 ガスレンジ、 ガステーブル、 電気レンジ、 ガステーブル、 電気テーブル
オープンレンジ類 (台所用 トースター、 レンジ)	オープンレンジ (業務用 オーブン) 電気オーブン 電気オーブン(業務用温蔵庫付き) 電気オーブン(業務用) 業務用オーブン 業務用炊事オーブン 業務用炊事レンジ		内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面	レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン	1、Ⅱ	Si、Al、 Ti	塗料	ガスマンダー、 電気サランダー、 コンベクション オーブン
パン用 オーブン	業務用 レンジ用 焼きがま パン焼き器(家庭用自動)		内面(金属部分) 扉内面 扉内面 扉内面	レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン レンジ用パン	1、Ⅱ	Si、Al、 Ti	塗料	製パン用ホイロ

* 本专利の官能组合合成分エチレン性重合体(A)

表 6

製品分類	代表的最終製品	類似製品	適用部分	基材の具体例	好ましい重合体*	金属性	適用形態	その他類似品
オープンレンジ類 (トースター、スター、レンジ)	電気オープントースター パン用トースター		内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面	レンジ用パン 金属ガラス 金属ガラス 金属ガラス 金属ガラス	Si、Al、 Ti	塗料		
電子レンジ			内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面 内面(金属部分) 扉内面	レンジ用パン 金属ガラス 金属ガラス 金属ガラス 金属ガラス	Si、Al、 Ti	塗料		
	業務用電子レンジ 化粧オープンレンジ				Si、Al、 Ti	塗料		
鍋、釜	ガラス鍋 ホーロー鍋 アルミ鍋	炊飯器(電子レンジ用)	内面 内面 内面	蓋 蓋 蓋	ガラス		中華なべ、片手なべ、 両手なべ	
電気式揚げ なべ			なべ内面 なべ内面 なべ内面	蓋 蓋 蓋	Si、Al、 Ti	塗料	カスフライヤー、電 炉ライヤー、天ぷらライ ヤー、オイルフィルター ユニット	
電気式圧力 なべ			なべ内面 なべ内面	蓋 蓋	Si、Al、 Ti	塗料	そば鍋、回転鍋	
電気式圧力 シチューカー			なべ内面 なべ内面	蓋 蓋	Si、Al、 Ti	塗料		

* 本発明の性能基含有合フッ素エチレン性重合体 (A)

表 7

製品分類	代表的最終製品	類似製品	通用部分	基材の具体例	組成体*	金属性化物	通常形態	その他類似品
その他 加熱調理器	ホットプレート		加熱面 蓋	金属 ガラス	I、II Ti	Si、Al、 Ti	塗料	きょうざ焼き器
電磁調理機	電磁調理機		調理面 調理面	金属 ガラス	I、II Ti	Si、Al、 Ti	塗料	電磁ローレンジ
電気蒸し器	業務用食品燃器		内面 扉内部 内面 蓋	金属 金属 金属 ガラス	I、II Ti	Si、Al、 Ti	塗料	ガス蒸器、蒸気蒸器
業務用 茹で器			内面 蓋	金属 ガラス	I、II Ti	Si、Al、 Ti	塗料	
業務用 調理洗浄物器	業務用調理洗浄物器	内面(金属部分)	扉内面 レンジ用パン	金属 ガラス	I、II Ti	Si、Al、 Ti	塗料	
業務用 食器・食缶 洗浄機			内面	金属	I、II Ti	Si、Al、 Ti	塗料	
業務用 温熱庫			扉内面	金属 ガラス	I、II、 III Ti	Si、Al、 Ti	塗料	解凍庫、フードオーブン、 スーパーフードル、 コーヒーメーカー、 ティーサーバー、 ジュースディスペンサー、 みそ汁ディスペンサー、 酒燶器
生ごみ 処理機	調理くず 処理機	調理くず(塑料物) 处理機 家庭用調理くず処理機 生ごみの性別化装置	内面 内面 内面 内面	金属 金属 金属 ガラス	I、II、 III Ti	Si、Al、 Ti	塗料	

* 本発明の官能基含有フッ素エチレン性重合体 (A)

実施の形態7（建材用複合材）

従来から、建築用ガラス、各種内外壁材、屋根材および内外装材などの建材、標識、信号機、カードレール、電柱や防音壁などの土木用部材などは、周囲、環境にさらされて使用されているため、その表面には耐候性、ほこり、排気ガスや雨筋に対する防汚性、透明性、意匠性などが求められている。また、各種家具、ガステーブルやレンジフードなどの厨房用住設、システムキッチン、洗面台、トイレや浴室などの住宅設備機器には、耐熱性、油、こげつきや水垢に対する非粘着性および防汚性が求められている。本実施の形態7においては、前記のような製品をすべて「建材」というが、これら建材を構成する基材はガラス、金属、セラミック、合成樹脂やコンクリートなどからなり、その表面は何らの処理も施されていないものもあるが、前記要請に対し、建材に用いる複合材に、耐熱性、耐薬品性、耐蝕性、耐候性、表面特性（非粘着性、低摩擦性など）、電気絶縁性などに優れている含フッ素重合体が各種建材の表面などに適用されている。しかし含フッ素重合体はその優れた非粘着性に起因して金属などの基材の表面との接着性が充分ではなく、（1）接着剤を用いるか、（2）基材表面にサンドブラストや電気化学的な方法でエッチングを行ない、表面に凹凸を設け、投錨（アンカー）効果で接着を行なう必要がある。

しかし、（1）のように接着剤を用いる方法では、耐熱性があって、透明で高い接着力を有する接着剤がないため、また、（2）のように基材表面に凹凸を設ける方法では凹凸の生成により表面を著しく荒らすことになり、

ガラス基材の透明性や金属系基材の金属光沢などの色調を活かすことができないという意匠性の問題がある。さらに、仮に、透明な接着剤が開発されたとしても、建材の表面の被膜を構成する含フッ素重合体は一般に柔らかいため、たとえば長時間使用中または、タワシなどを用いて洗浄するうちに表面の被膜に傷がついて透明性や意匠性が低下したり、また摩耗することにより含フッ素重合体本来の耐候性、防汚性、撥水性や非粘着性が低下したりする。さらに柔らかいために、外装用建材に施したばあい、ゴミやほこり、汚れなどが、被膜中に埋め込まれやすく、そのために汚れがつきやすく、また取り除きにくくいばあいもある。

これらを解決する試みとして含フッ素重合体からなる被膜にガラス系やアルミニウム系などの無機充填材を添加して硬さを付与することが行なわれているが、被膜がもろくなったり、透明性や意匠性などを低下してしまうという問題があった。

また、雨天時などに車のウインドウガラスやサイドミラーに付着した水滴をはじき、視界を良好にすることを目的として、ガラスに撥水性を付与する検討が種々行なわれており、これらを建材の分野で利用することが考えられる。

そこで、前述の提案（特開平4-124047号公報、特開平4-325446号公報、特開平5-24885号公報、特開平4-359086号公報、特開平5-170486号公報、特開平5-213633号公報、特開平5-51238号、特開平6-329442号、特開平6-340451号、特開平7-102207号、特開平7-157335

号各公報)がなされていることが引用される。

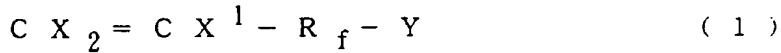
しかし、前述のとおり、これら従来のゾルーゲル法によっても、接着性、透明性だけでなく、耐摩耗性、耐熱性、撥水撥油性、耐傷付き性に充分に優れた建材用複合材にふさわしい被膜はえられていない。

本発明の被覆用組成物を基材に適用してえられる建材用複合材は、第1に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が良好な界面接着性をもって金属酸化物(B)からなる被膜中で均一に分散し該被膜が充分な硬さ、透明性および接着性を有することから、第2に官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)および金属酸化物(B)からなる被膜が良好な耐候性、防汚性、非粘着性、撥水性、耐熱性、耐摩耗性、耐傷付き性などを有することから、たとえば建築用ガラス、建材、厨房用住設、住宅設備機器、土木の分野における各種部材を含む各種建材に用いることができる。

本発明によれば、(a)ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボキシエステル基およびエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基含有含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~50モル%と
(b)前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体50~99.95モル%とを共重合してなる官能基含有含フッ素エチレン性重合体(A)の微粒子が金属酸化物(B)層中に分散している被膜を基材表面に有する建材用複合材を提供することができる。

本発明によれば、前記官能基含有含フッ素エチレン性

単量体 (a) が式 (1) :



(式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭素数1~40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1~40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1~40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1~40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(I)である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(II)である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記官能基含有含フッ素重合体(A)が前記重合体(III)である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がケイ素の酸化物である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がアルミニウムの酸化物である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記金属酸化物(B)がチタニ

ウムの酸化物である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が金属系基材である前記建材用複合材を提供することができる。

5 また本発明によれば、前記基材が合成樹脂基材である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記合成樹脂基材が透明である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記合成樹脂基材がポリカーボネートからなる前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記合成樹脂基材が人工大理石である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記基材が非金属系無機基材である前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記非金属無機基材がガラスからなる前記建材用複合材を提供することができる。

また本発明によれば、前記非金属無機基材がコンクリートからなる前記建材用複合材を提供することができる。

20 また本発明によれば、前記非金属無機基材がセメントからなる前記建材用複合材を提供することができる。

さらに本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる建築外装用部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなるカーテンウォールを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる屋根用部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる

瓦を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる屋根材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
5 窓用部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなるサッシ類を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる雨どいを提供することができる。

10 また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなるエクステリア類を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる開扉を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
15 外塀を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる建築内装用部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる壁材を提供することができる。

20 また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる床材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる天井を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
25 造作材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる内装ドアを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる

ブラインドを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる住宅設備機器を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
5 バストイレタリーを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる洗面台を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる便器を提供することができる。

10 また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる浴槽を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる厨房用部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
15 システムキッチンを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなるガステーブルを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなるレンジフードを提供することができる。

20 また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなるエレベーターを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなるエスカレーターを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
25 土木用建材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる道路建設用部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる

道路建設用防音壁を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる道路建設用標識を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
5 道路建設用ガードレールを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる道路建設用信号機カバーを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる道路建設用電灯カバーを提供することができる。

10 また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる上下水道施設部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる橋梁用部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
15 鉄道施設部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる鉄道施設用ボルトを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる鉄道施設用信号機カバーを提供することができる。

20 また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる鉄道施設用架線を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる鉄道施設用鉄塔を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
25 電力施設用部材を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる電力施設用ガラスを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる

電力施設用電柱を提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる電力施設用アームを提供することができる。

また本発明によれば、前記建材用複合材を用いてなる
5 化学プラント用部材を提供することができる。

なお、本発明の建材用複合材においては前記被覆用組成物、被膜およびその製法についての記載が原則として適用できるが、以下、特に好ましい態様について説明する。

10 本発明の建材用複合材の基材としては、前記の基材のうち、金属系基材としては、アルミニウム、ステンレス、鉄、チタンなどの鋼板およびこれらに溶融亜鉛メッキ、アルミニウムメッキなどを施したメッキ鋼板、クロム酸、リン酸などの酸化処理をした化成処理鋼板、陽極酸化を
15 施したアルマイド処理鋼板などのものが通常用いられている。

また、非金属無機基材としては結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱線吸収ガラス、複層ガラスなどのガラス系基材、タイル、大型陶板、セラミックパネル、レンガなどの窯業系基材、御影石、大理石などの天然石、高強度コンクリート、ガラス繊維強化コンクリート（GRC）、炭素繊維強化コンクリート（CFRC）、軽量気泡発泡コンクリート（ALC）、複合ALCなどのコンクリート系基材、押出成形セメント、複合成形セメントなどのセメント系基材、その他石綿スレート、ホーロー鋼板などのものが通常用いられている。

さらにまた、合成樹脂基材としてはポリカーボネート、ポリエスチル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、人

工大理石（不飽和ポリエスチル樹脂、アクリル樹脂を主体とする）、その他塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂またはウレタン樹脂を塗装した塗装鋼板などが用いられている。

5 なかでも、透視性が要求される部分には非金属無機基材のガラス類、合成樹脂基材のアクリル樹脂やポリカーボネートなどが通常使用されている。

また、本発明における前記基材の形状は、シート、フィルム、チューブ、パイプ、板、管、棒その他の異形であってもよいが、製品加工性のために最終製品と同じ形状または最終製品に近い形状であるのが好ましい。
10

本発明の建材用複合材における金属酸化物被膜の膜厚は、適用する建材の種類や部位により異なるが、0.01
～100 μmであり、好ましくは0.1～70 μmであり、特に好ましくは1～50 μmである。
15

本発明の建材用複合材を用いることのできる好適な建材およびその部分を以下に具体的に建材の分野別に列挙する。したがって、本発明は後述する建材および各種部分にも関する。

20 また、それらを項目ごとに分類して整理し、表8～17に示した。なお、表中の「金属酸化物」の欄に記載したものは、金属酸化物（B）を構成するのに好ましい金属（M）である。

①建築用ガラス

25 建築用ガラスなどのほか、建築用磨き板ガラス（窓ガラス）、ステンドグラスの窓、風防ガラス、遮光割合調節機能をもつガラスなど。

これらにおいては、本発明の建材用複合材のもつ透明

性、防汚性、難燃性を特に効果的に利用することができる。

②外壁材、屋根材および内外装材（金属製）

(a) 壁用金属製外装建材のほか、金属性建築材料、建築用金属製内外装パネル、金属製フェンス、金属製タイルおよび金属製建築板など

(b) 金属製屋根材のほか、ソーラーシステム内蔵屋根材など

(c) 金属製開扉のほか、金属製格子、金属製シャッター、金属製柵および金属製ポーチ（建築用）など

(d) 金属製ブラインド（野外用、屋外用）、とい、サッシおよび雨戸など

(e) 金属製天井板のほか、金属製床タイル、塩化ビニル化粧シートを表面にコーティングした金属製壁板など

(f) その他自動車用金属製駐車設備、一般的な金属製美術品など

これらにおいては、本発明の建材用複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性（意匠性）を特に効果的に使用することができる。

③外壁材、屋根材および内外装材（非金属無機製）

(a) セグメント状またはタイルもしくはスライスした天然石を貼り付けたコンクリートブロック、セグメント状または表面がゴム素材からなるコンクリート舗装板、GRC（繊維補強コンクリート）製壁材などの補強されてもよいコンクリート板

(b) 表面がタイル調のセメントなどのセメント押出成形物

(c) 人造石材などの建築用石材

- (d) 建築用タイル、ラスター釉タイル、床タイル、セラミックタイルおよび陶磁製ボーダータイルなどのタイル
5 (e) 非金属製の建築用外装材、建築材、建築用パネルおよび建築用壁タイルなどの建築用ならびに壁用外装材
(f) ソーラーシステム内蔵セラミック製屋根材などの屋根材
10 (g) 墓碑、墓標などの墓石
(h) 石、コンクリートまたは大理石製の小像、小立像、像、胸像およびその他の美術品
これらにおいては、本発明の建材用複合材のもつ耐候性、防汚性、防水性、透明性（意匠性）、加工性、密着性、前記(c)についてはさらに耐摩耗性、ならびに前記(g)および(h)についてはさらに風化防止性を特
15 に効果的に利用することができる。
④外壁材、屋根材および内外装剤（樹脂性）
(a) 床板および天井板など
(b) 格子、とい、室内用を含むブラインドおよび扉など
20 (c) コンクリート用プラスチック製パネル
(d) 建築用ガスケット
(e) 防虫、紫外線・熱線遮断および飛散防止用フィルム付きカーテン、覆いならびに日よけなど
(f) 石または表面に石の模様を付したポリ塩化ビニル
25 製床材
(g) ソーラーシステム内蔵プラスチック製屋根材
(h) 隙間を有し、かつ水はけ可能な組合わせ式ポリビニルクロライド製タイル

(i) 合成樹脂製サッシ

(j) カウンター、家具、しきい、壁板、バックスplash、はば木、浴室およびシャワー室などの囲い壁用の化粧板

5 (k) 洗面所、シャワー室、トイレ室、便所、移動式簡易便所、簡易公衆便所などの組立セット

(l) サウナ室、車庫などの組立てセット

これらにおいては、本発明の建材用複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、密着性を特に効果的に利用することができる。

⑤外壁材および屋根材（木製）

(a) 家庭用具の製造用木材、ベニヤ板、木製パネルなどの建築用木材板および化粧板など

15 (b) 木製フェンス、室内取付用ドアおよび木製窓枠など

(c) 合板の裏面にゴム製弾性材を貼り付けてなる木製建材

(d) 木製の建築用組立てセット

これらにおいても、本発明の建材用複合材のもつ耐候性、防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性および密着性を特に効果的に利用することができる。

⑥家具

(a) ガラスショーケース、ワゴン、商品陳列用ワゴン、商品陳列用パネル、商品陳列台、食事運搬用ワゴン、花台など

25 (b) 棚、つい立て、机、長いすおよび整理だんす用棚板など

(c) 金属製または各種基材からなる電話ボックス

これらにおいても、本発明の建材用複合材のもつ防汚性、透明性（意匠性）、耐水性、加工性、前記（c）についてはさらに貼り紙付着防止性、密着性、耐摩耗性、耐傷付き性を特に効果的に利用することができる。

5 ⑦家庭用または業務用住設

(a) ガステーブル、レンジフードおよび換気フードなど

(b) セントラルヒーティング用、換気装置用および空気調和装置用などの金属製ダクト

10 これらにおいては、本発明の建材用複合材のもつ防汚性、非粘着性（油汚れに対する）、加工性および密着性を特に効果的に利用することができる。

⑧住宅設備機器

15 (a) 台所用レンジ（オーブン）、流しなどを含むシステムキッチン

(b) 電気、ガスおよび石油湯沸器（瞬間湯沸器を含む）

(c) 取付け用洗面台、洗面化粧台、家庭用洗髪機、洗髪機能を有する洗面化粧台、洗面台用洗面器、天板付洗面器および出窓式洗面台などの洗面台

20 (d) 水洗用便器、車用小型用便器、小便用便器、尿中成分測定装置付便器および幼児用便器などの便器、温水洗净機能付便器、脱臭装置および付便座などの便座、ならびに水洗便器用水タンク

25 (e) シャワー室、家庭用サウナおよび業務用サウナバスなどを含む浴室にて用いられるライニング、簡易浴槽および気泡発生装置付浴槽などの浴槽、浴槽に取付ける取手、石鹼置などの浴室用家具

(f) その他エスカレーター、およびエレベーター（個

人住宅用を含む)など

これらにおいては、本発明の建材用複合材のもつ防汚性、意匠性(透明性)、加工性、前記(a)、(b)および(e)についてはさらに耐熱性、前記(c)~(e)5についてはさらに耐摩耗性、耐傷付き性、前記(f)についてはさらに滑り性または防錆性を特に効果的に利用することができる。

⑨ 土木

- (a) バス停留所用標識、街路用標識およびガードレール取付用標識などの金属製道路標識を含む標識
- (b) 発行式信号機および機械式信号機などの信号機
- (c) 各種基材からなるガードレール
- (d) 各種基材からなる電柱
- (e) 防音壁
- 15 (f) その他建築用または構築用のプラスチック製コンクリート型枠など

これらにおいては、本発明の建材用複合材のもつ耐候性、防汚性、耐傷付き性、透明性(意匠性)、加工性、密着性、前記(f)については離型性を特に効果的に利20用することができる。

表 8

分類	小分類	最終製品の代表例	具体的ニーズ	従来技術
ガラス	建築用ガラス	建築用ガラス	耐候性、防汚性（雨筋）	汚れる、耐候性不足（対表面処理剤）
建材	外壁材、屋根内外装材（金属製）	壁用金属製外装建材	耐候性、防汚性（雨筋）	接着不足（対F）、汚れる、錆びる
		金属製屋根材料	耐候性、防汚性（雨筋）	接着不足（対F）、汚れる、錆びる
		金属製門扉	耐候性、防汚性（雨筋）	接着不足（対F）、汚れる、錆びる
		金属製ブラインド	耐候性、防汚性（雨筋）	接着不足（対F）、汚れる、錆びる
		雨戸（金属製）	耐候性、防汚性（雨筋）	接着不足（対F）、汚れる、錆びる
		金属製天井板	耐候性、防汚性（透明性）	接着不足（対F）、汚れる、錆びる
		その他	耐候性、防汚性、意匠性（透明性）	接着不足（対F）、汚れる、錆びる
	金属製のものを除く外壁材、屋根材、外装材（無機型）	コンクリート板（鉄筋トラストによって補強されたもの）	耐候性、防汚性、防水性	接着不足（対F）、汚れる
		セメント（抽出成形）	耐候性、防汚性、防水性	接着不足（対F）
		建築用石材	耐候性、防汚性	接着不足（対F）、汚れる 耐摩耗悪い
		タイル（金属製のものを除く）	耐候性、防汚、意匠性（透明性）、耐摩耗	接着不足（対F）、汚れる 透明性悪い、耐摩耗悪い
		建築用の壁用の外装材料（金属製のものを除く）	耐候性、防汚性（雨筋）、防水性	接着不足（対F）、汚れる
		屋根材料（金属製のものを除く）	耐候性、防汚性、透明性、防水性	接着不足（対F）、汚れる
		墓石	耐候性、防汚性、透明性（意匠性） 風化防止	接着不足（対F）、汚れる
	石製、コンクリート製又は大理石製の彫像	耐候性、防汚性、透明性（意匠性） 風化防止	接着不足（対F）、汚れる	

表 9

分類	小分類	最終製品の代表例	基材の具体例	好ましい重合体*	金属酸化物	適用形態	重合体*による効果
ガラス	建築用ガラス	建築用ガラス	ガラス	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(直接接着)飛散防止性透明性維持
建材 外壁材、屋根内外装材(金属製)	壁用金属製外装建材	金属アルミ	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性、透明性	
	金属製屋根材料	金属、アルミ、SUS	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)	
	金属製門扉	金属、アルミ、鋼板	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性	
	金属製ブラインド	金属、アルミ、鋼板	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性	
	雨戸(金属製)	金属、アルミ、鋼板	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性	
	金属製天井板	金属、アルミ、鋼板	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性	
	その他	金属	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性	
金属製のものを除く外壁材、屋根材、外装材(無機型)	コンクリート板(鉄筋トラストによって補強されたもの)	セラミック、陶磁器、ゴム、石、コンクリート	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、透明性	
	セメント(抽出成形)	セメント	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、透明性	
	建築用石材	樹脂	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、透明性	
	タイル(金属製のものを除く)	セラミック、陶磁器	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、透明性、耐摩耗性	
	建築用の壁用の外装材料(金属製のものを除く)	コンクリート、樹脂、セラミック、陶磁器、木	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、透明性、	
	屋根材料(金属製のものを除く)	セラミック、金属	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性	
	墓石	石	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、透明性	
	石製、コンクリート製又は大理石製の彫像	石、コンクリート、大理石	I ~ III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、透明性	

* 本発明における官能基含有含フッ素エチレン性重合体

表 10

分類	小分類	最終製品の代表例	類似用途例	対象部位、部所
ガラス	建築用ガラス	建築用ガラス	建築用磨き板ガラス（窓ガラス） ステンドグラスの窓 風防ガラス 遮光割合の調節機能を有するガラス	窓ガラス、ビル用ガラスカーテンウォール
建材	外壁材、屋根内外装材（金属製）	壁用金属製外装建材	金属製建築材料 建築用金属製内外装パネル 金属性フェンス 金属製タイル 金属製建築板	中層・高層ビル、一般住宅等の建築物 アルミカーテンウォール
		金属製屋根材料	屋根材（ソーラーシステム内蔵金属製）	一般住宅等の建築物
		金属製門扉	金属製格子 金属製シャッター 金属製柵 金属製ポーチ（建築用）	ビル、一般住宅等の建築物 大型建造物 エクステリア
		金属製ブラインド	金属製ブラインド（野外用） ブラインド（屋外用金属製） ブラインド（金属製）	ビル、一般住宅等の建築物、内装用、外装用、車両用
		雨戸（金属製）	とい（金属製） サッシ	中層ビル、一般住宅等の建築物、マンション
		金属製天井板	金属製床タイル 壁板（塩化ビニル化粧シートを表面にコーティングした金属製）	ビル、一般住宅等の建築物
	金属製のものを除く外壁材、屋根材、外装材（無機型）	その他	自動車用金属製駐車設備 一般の金属製の美術品	
		コンクリート板（鉄筋トラストによって補強されたもの）	コンクリートブロック（タイルを張付けたもの） コンクリート舗装板（表面がゴム素材のもの） コンクリートブロック（スライスした天然石を貼り付けたもの） コンクリート鋪装板（セグメント状） コンクリートブロック（セグメント状） GRC（繊維補強コンクリート）製壁材	中層・高層ビル、一般住宅等の建築物 道路用床面
		セメント（抽出成形）	セメント（表面がタイル調のもの）	中層・高層ビル、一般住宅等の建築物
		建築用石材	人造石材	中層・高層ビル、一般住宅等の建築物
	タイル（金属製のものを除く）	建築用タイル（金属製のものを除く） タイル（ラスター釉）	中層・高層ビル、一般住宅等の建築物	
		床タイル（金属製のものを除く） セラミックタイル 陶磁製ポーダータイル	浴場、プール 道路、歩道、階段などの床面	
	建築用の壁用の外装材料（金属製のものを除く）	建築用外装材料（金属製のものを除く） 建築材料（金属製のものを除く） 建築用パネル（金属製のものを除く） 建築用壁タイル（金属製のものを除く）	中層・高層ビル、一般住宅等の建築物	
	屋根材料（金属製のものを除く）	屋根材（ソーラーシステム内蔵セラミック製） 屋根材（ソーラーシステム内蔵複合建材製）	中層・高層ビル、一般住宅等の建築物	
	墓石	墓碑 墓標（金属製のものを除く）		
	石製、コンクリート製又は大理石製の像	石製、コンクリート型又は大理石製の小像 石製、コンクリート型又は大理石製の小立像 石製、コンクリート型又は大理石製の像 石製、コンクリート型又は大理石製の美術品	モニュメント	

表 1 1

分類	小分類	最終製品の代表例	具体的ニーズ	従来技術
建材	外壁材、屋根材 外装材 (樹脂製)	天井板(金属製のものを除く)	防汚性、意匠性(透明性)	接着不足(対F)、汚れる
		扉(金属製のものを除く)	耐候性、防汚性	接着不足(対F)、汚れる
		コンクリート用プラスチック製パネル	耐候性、防汚性	接着不足(対F)
		建築用ガスケット	耐候性、防汚性	シリコン主流(強度、耐水性)
		防虫、紫外線・熱線遮断、ガラス飛散防止用フィルム付き日よけ	耐候性、防汚性、透明性	汚れる
		床材(石材)および表面に石の模様を付した塩化ビニール樹脂製)	防汚性、意匠性(透明性)	接着不足(対F)、汚れる
		屋根材(ソーラーシステム内蔵プラスチック)	耐候性、防汚性、透明性	接着不足(対F)、汚れる
		タイル(隙間を有し、水はけ可能な組み合わせ式ポリビニールクロライド製)	耐候性、防汚性、透明性	接着不足(対F)、汚れる
		合成樹脂製サッシ	耐候性、防汚性、透明性	接着不足(対F)、汚れる
		化粧板(カウンター用、家具用、しきい用、壁板用、バックスplash用はば木用、浴室およびシャワー室の囲い壁用、羽目板用に使用する熱硬化性ポリマー合金を原)	防汚性、意匠性(透明性)	接着不足(対F)、汚れる 意匠性悪い
		洗面所組み立てセット(プラスチック製)	耐候性、防汚性、透明性	接着不足(対F)、汚れる
		その他	耐候性、防汚性、透明性	接着不足(対F)、汚れる
外壁材、屋根材 (木製)	板(建築用木材)	耐候性、防汚性、透明性、耐水性	接着不足(対F)、汚れる	
	窓枠(木製)	耐候性、防汚性、透明性、耐水性	接着不足(対F)、汚れる	
	合板の裏面にゴム製弹性材を貼り付けてなる木製建材	防汚性、意匠性(透明性)、耐水性	接着不足(対F)、汚れる	
	化粧板(木質系)	防汚性、意匠性(透明性)、耐水性	接着不足(対F)、汚れる	
	その他	耐候性、防汚性	接着不足(対F)、汚れる	
家具	金属製家具	防汚性(指紋など)、意匠性(透明性)	接着不足(対F)、汚れる 耐候性(錆)	
	ショーケース	防汚性(指紋など)、意匠性(透明性)	接着不足(対F)、汚れる 意匠性悪い	
	整理だんす用棚板	防汚性(指紋)、意匠性(透明性)	汚れる	
電話ボックス	電話ボックス(金属製のものを除く)	耐候性、防汚性、透明性、耐水性	汚れる、耐候性(錆)、摩耗しやすい	

表 12

分類	小分類	最終製品の代表例	基材の具体例	好ましい重合体*	金属酸化物	適用形態	重合体*による効果
建材 外壁材、屋根材 外装材 (樹脂型)	天井板(金属製のものを除く)	樹脂、木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)	
	扉(金属製のものを除く)	樹脂 木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性	
	コンクリート用プラスチック製パネル	樹脂	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性	
	建築用ガスケット	金属、コンクリート、ガラス	VI	Si、Al、Ti	塗料	耐候性、防汚性	
	防虫、紫外線・熱線遮断、ガラス飛散防止用フィルム付き日よけ	樹脂	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、透明性	
	床材(石材)および表面に石の模様を付した塩化ビニール樹脂製)	樹脂	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性	
	屋根材(ソーラーシステム内蔵プラスチック)	樹脂	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性	
	タイル(隙間を有し、水はけ可能な組み合わせ式ポリビニールクロライド製)	樹脂	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性	
	合成樹脂製サッシ	樹脂	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性	
	化粧板(カウンター用、家具用、しきい用、壁板用、パックスラッシュ用はば木用、浴室およびシャワー室の囲い壁用、羽目板用に使用する熱硬化性ポリマー合金を原)	樹脂	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性意匠性	
外壁材、屋根材 (木製)	洗面所組み立てセット(プラスチック製)	樹脂、人工大理石など	II、III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性密着性	
	その他	樹脂 木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)	
	板(建築用木材)	木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性	
	窓枠(木製)	木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性	
	合板の裏面にゴム製弹性材を貼り付けてなる木製建材	木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性	
家具	化粧板(木質系)	木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性	
	その他	木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)	
	金属製家具	金属	II、III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性	
	ショーケース	ガラス 木、金属	II、III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性	
	整理だんす用棚板	木	III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料		
	電話ボックス(金属製のものを除く)	金属、ガラス、樹脂、木	II、III、IV、V	Si、Al、Ti	塗料		

* 本発明における官能基含有含フッ素エチレン性重合体

表 13

分類	最終製品の代表例	類似用途例	対象部位、部所
建材 外壁材、屋根材 外装材 (樹脂製)	天井板(金属製のものを除く) 扉(金属製のものを除く)	床板(金属製のものを除く) 格子(金属製のものを除く) とい(金属製のものを除く) ブラインド(金属製のものを除く) 室内用ブライント(金属製、紙製、織物性のものを除く) ブラインド(屋外用金属製のものを除く)	中高層ビル、一般住宅等の建築
	コンクリート用プラスチック製パネル		ビル、一般住宅等の建築物
	建築用ガスケット		ビル、一般住宅等の建築物
	防虫、紫外線・熱線遮断、ガラス飛散防止用フィルム付き日よけ	防虫、紫外線・熱線遮断、ガラス飛散防止用フィルム付きカーテン 防虫、紫外線・熱線遮断、ガラス飛散防止用フィルム付き日よけ	ビル、一般住宅等の建築物
	床材(石材)および表面に石の模様を付した塩化ビニール樹脂製)		ビル、一般住宅等の建築物
	屋根材(ソーラーシステム内蔵プラスチック)		ビル、一般住宅等の建築物
	タイル(隙間を有し、水はけ可能な組み合わせ式ポリビニールクロライド製)		ビル、一般住宅等の建築物、浴室・洗面所床面、ベランダ床面
	合成樹脂製サッシ		中層ビル、一般住宅等の建築物
	化粧板(カウンター用、家具用、しきい用、壁板用、バックスplash用 はば不用、浴室およびシャワー室の囲い壁用、羽目板用に使用する 熱硬化性ポリマー合金を原)		表面
	洗面所組み立てセット(プラスチック製)	組立てセット(金属製のものを除く)(シャワー室) トイレ組立てセット 便所組立てセット(プラスチック製) 簡易便所組立てセット(金属製のものを除く)(移動式) 簡易公衆便所組立てセット(金属製のものを除く)	表面
	その他	組立てセット(金属製のものを除く)(サウナ室) 組立てセット(金属製のものを除く)(車庫)	
	板(建築用木材)	家庭用具の製造用木材 ベニヤ板 木製パネル	ビル、一般住宅等の建築物
	窓枠(木製)	木製フェンス 室内取付け用木製ドア	ビル、一般住宅等の建築物
	外壁材 屋根材 (木製)	合板の裏面にゴム製弹性材を貼り付けてなる木製建材	ビル、一般住宅等の建築物
	化粧板(木質系)		ビル、一般住宅等の建築物
	その他	組立てセット(木材製の建築物)	ビル、一般住宅等の建築物
	家具 金属製家具		表面
	ショーケース	ガラスショーケース、ワゴン、商品陳列用ワゴン、商品陳列用パネル、商品陳列台、食事運搬用ワゴン、花台	表面、ガラス面
	整理だんす用棚板	棚、つい立て、机、長いす	
	電話ボックス(金属製のものを除く)	金属製電話ボックス	

表 14

分類	小分類	最終製品の代表例	具体的ニーズ	従来技術
厨房用 住設	ガステーブル、 レンジフード	換気フード	防汚性(油汚れ非粘着)	接着不足(対F)、汚れる
住宅設備機器	システムキッチン	台所用レンジ(オーブン)	耐熱性、防汚性(油、こげつき) 非粘着	接着不足(対F)、汚れる
		流し	耐熱性、防汚性(油)、非粘着	
		湯沸器	耐熱性、防汚性(油)	汚れる
	洗面台	洗面台	防汚性(水垢)、意匠性(透明性)	汚れる、透明性わるい 耐摩耗性わるい
	トイレ	便器	防汚性、意匠性(透明性)	汚れる、透明性わるい 耐摩耗性わるい
		便座	防汚性、意匠性(透明性)	汚れる、透明性わるい
		水洗便器用水タンク	防汚性(水垢)、意匠性(透明性)	汚れる
	浴室 浴室用家具	浴室用ライニング	耐熱性、防汚性(水垢)、透明性 (意匠性)	汚れる、透明性わるい
		浴槽	耐熱性、防汚性(水垢)、透明性 (意匠性)	耐温水性、汚れる、透明性わるい、耐摩耗性わるい
		浴槽に取り付ける 取っ手、石鹼置	防汚性(水垢)、意匠性(透明性)	汚れる、透明性わるい
その他	エスカレーター	防汚性、意匠性(透明性)、滑り 性		汚れる、耐候性、意匠性わるい
	エレベーター(昇降 機)	防汚性(指紋など)、意匠性(透 明性)、防錆		汚れる、意匠性わるい
	標識	金属製道路標識	耐候性、防汚性(ほこり、排ガス) 透明性	汚れる 透明性わるい
	信号機	発行式又は機械式 の信号機	耐候性、防汚性(ほこり、排ガス)、透明性	汚れる、透明性わるい
	ガードレール	金属製ガードレー ル	耐候性、防汚性(ほこり、排ガス)、透明性	汚れる、
土木	電柱	金属製電柱	耐候性、防汚性(ほこり、排ガス)、透明性	汚れる、
	防音壁	防音壁	耐候性、防汚性(ほこり、排ガス)、透明性	汚れる、透明性わるくなる
	その他	建築用又は構築用 のプラスチック製	離型性	離型性悪い

表 15

分類	小分類	最終製品の代表例	基材の具体例	好ましい重合体*	金属酸化物	適用形態	重合体*による効果
厨房用住設	ガスティーブル、レンジフード	換気フード	金属、アルミ、SUS、鋼板	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性
住宅設備機器	システムキッチン	台所用レンジ(オーブン)	金属、ガラス	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性、耐摩耗性
		流し	金属、SUS	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性
		湯沸器	金属、鋼板	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性
洗面台	洗面台	洗面台	陶器、樹脂、人工大理石	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性、耐摩耗性
		便器	陶器樹脂	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性、耐摩耗性
		便座	樹脂	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性、耐摩耗性
浴室	浴室用家具	水洗便器用水タンク	陶器	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、耐摩耗性
		浴室用ライニング	樹脂、金属、タイル、木	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性、密着性、耐摩耗性
		浴槽	樹脂、人工大理石	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性、耐摩耗性
その他	その他	浴槽に取り付ける取っ手、石鹼置	樹脂、金属	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性
		エスカレーター	金属、SUS、鋼板	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性
		エレベーター(昇降機)	金属、SUS	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、意匠性
土木	標識	金属製道路標識	金属、鋼板	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性、密着性
	信号機	発行式又は機械式の信号機	金属、ガラス	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性密着性
	ガード	金属製ガードレール	金属、樹脂、ポリカ	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性
	電柱	金属製電柱	金属、コンクリート	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、密着性
	防音壁	防音壁	金属、樹脂、ポリカ	I~III	Si、Al、Ti	塗料	加工性(プライマー不要)、透明性密着性
	その他	建築用又は構築用のプラスチック製	樹脂	I~III	Si、Al、Ti	塗料	密着性

* 本発明における官能基含有含フッ素エチレン性重合体

表 17

分類	小分類	最終製品の代表例	類似用途例	対象部位、部所
厨房用 住設	ガステーブル、 レンジフード	換気フード	金属製ダクト（セントラルヒーティング用） 金属製ダクト（換気装置用及び空気調和装置用）	内面
住宅設備機器	システムキッチン	台所用レンジ（オーブン） 流し 湯沸器		内面（金属部）、扉 内面 表面 表面
	洗面台	洗面台	洗面台（取付け用） 洗面化粧台 洗髪機（家庭用） 洗髪機能を有する洗面化粧台 洗面器（洗面台用） 洗面器（天板付） 洗面台（出窓式） 洗髪・洗面化粧台	表面
	トイレ	便器	水洗用便器 便器（車用小型用） 便器（小便用） 便器（尿中成分測定装置付き） 便器（幼児用）	表面
		便座	温水洗净機能付便座 便座（温水洗净式） 便座（脱臭装置付き）	表面
		水洗便器用水タンク		表面、内部
浴室 浴室用家具	浴室用ライニング	シャワー室 家庭用サウナ サウナバス（業務用）		壁面、天井
	浴槽	浴槽（簡易） 浴槽（気泡発生装置付き）		表面
	浴槽に取り付ける 取っ手、石鹼置			表面
その他	エスカレーター			表面、巻き込み防止
	エレベーター（昇降機）	個人住宅用エレベーター		内装
土木	標識	金属製道路標識	標識（バス停留所） 標識（街路用） 標識板（ガードレールに取付けられる道路用）	表面
	信号機	発行式又は機械式 の信号機		表面、透光面
	ガードレール	金属製ガードレー	ガードレール（金属製のものを除く）	表面
	電柱	金属製電柱	電柱（金属製のものを除く）	表面
	防音壁	防音壁		表面、透光面
	その他	建築用又は構築用 のプラスチック製 コンクリート型枠		表面

実施例

つぎに、本発明を製造例および実施例に基づいてさら

に具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

製造例 1

5 (ヒドロキシル基を有している PFA からなる水性ディスパージョンの製造)

10 搅拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 3 リットルガラスライニング製オートクレーブに純水 1500 ml、パーカルオロオクタン酸アンモニウム 9.0 g、パラフィン 60 g を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、エタンガス 20 ml を仕込んだ。

ついで、パーカルオロ - (1,1,9,9-テトラハイドロ - 2,5-ビストリフルオロメチル - 3,6-ジオキサ - 8-ノネノール) (式 (7))



15 の 1.9 g、パーカルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) 16.1 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 70 °C に保った。

搅拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス (TFE) を内圧が 8.5 kgf/cm²G となるように圧入した。

20 ついで、過硫酸アンモニウム 0.15 g を水 5.0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf/cm²G まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで 8.5 kgf/cm²G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開

始からテトラフルオロエチレンガスが約40g消費されるごとに、前記のヒドロキシ基を有している含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の0.96gを計9回（計8.64g）圧入して重合を継続し、
5 重合開始よりテトラフルオロエチレンが約400g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、青みかかった半透明の水性ディスパージョン1978gをえた。

えられた水性ディスパージョン中のポリマーの濃度は
10 21.1%、動的光散乱法で測定した粒子径は97nmであった。

また、えられた水性ディスパージョンの一部をとり凍結凝析を行ない、析出したポリマーを洗浄、乾燥し白色固体を単離した。えられた重合体の組成は、¹⁹F-NMR分析、IR分析により、TFE/PPE（式（7）で示されるヒドロキシル基を有している含フッ素エチレン性単量体）=99.2/0.3/0.5モル%であった。

また赤外スペクトルは3620~3400cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。

DSC分析により、T_m=313°C、DTGA分析により1%熱分解温度T_d=357°Cであった。高化式フローテスターを用いて2mm、長さ8mmのノズルを用い、372°Cで予熱5分間、荷重7kgf/cm²でメルトフローレートを測定したところ1.5g/10minであった。

製造例2（ヒドロキシル基を有しているPFAからなる水性ディスパージョンの製造）

製造例1と同じオートクレーブに純水1500ml、パーカルオロオクタン酸アンモニウム9.0g、パラフィン60gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち真空にし、エタンガス20mlを仕込んだ。

ついで、パーカルオロー(1,1,9,9-テトラハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール)(式(7)で示される化合物)3.6g、パーカルオロ(プロピルビニルエーテル(PPVE))16.5gを窒素ガスを用いて圧入し系内の温度を70°Cに保った。

搅拌を行いながらテトラフルオロエチレン(TFE)を内圧8.5kgf/cm²Gとなるように圧入した。

ついで、過硫酸アンモニウム0.15gを水5.0gに溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5kgf/cm²Gまで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで8.5kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら重合開始からテトラフルオロエチレンガスが40g消費されるごとに、前記のヒドロキシル基を有している含フッ素エチレン性単量体(式(7)で示される化合物)の1.8gを計9回(計16.2g)を圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが400g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出した。水性ディスパージョン1997gをえた。えられた水性ディスパージョン中のポリマーの濃度は22.1%、粒子径は141nmであった。

製造例1と同様にして、水性ディスパージョンの一部をとり白色固体を単離した。

同様にしてえられた白色固体を分析したところ、

T F E / P P V E / (式(7)で示されるヒドロキシル基を有している含フッ素单量体)

$$= 9.8 . 2 / 0 . 7 / 1 . 1 \text{ モル \%}$$

$$T_m = 314^\circ\text{C}$$

$$1\% \text{ 热分解温度 } T_d = 366^\circ\text{C}$$

$$\text{メルトフローレート: } 1.3 \text{ g / 10 min}$$

なお、赤外スペクトルは $3620 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ に -OH の特性吸収が観測された。

製造例3(ヒドロキシル基を有しているPFAからなる水性ディスパージョンの製造)

製造例1と同じオートクレーブに純水 1500 ml、
15 パーフルオロオクタン酸アンモニウム 9.0 g、パラフ
イン 60 gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち真空に
し、エタンガス 20 ml を仕込んだ。

ついで、パーフルオロー(1,1,9,9-テトラハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール)(式(7)で示される化合物)
20 3.6 g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル(PPE))
3.6 g を窒素ガスを用いて圧入し系内の温度を 70
℃に保った。

攪拌を行なながらテトラフルオロエチレン(TFE)
25 を内圧 8.5 kgf/cm²G となるように圧入した。

ついで、過硫酸アンモニウム 0.15 g を水 5.0 g
に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf

／cm²Gまで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで8.5kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら重合開始からテトラフルオロエチレンガスが40g消費されるごとに、前記のヒドロキシル基を有している含フッ素エチレン性単量体（式（7）で示される化合物）の3.6gを計9回（計32.4g）を圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが400g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出した。水性ディスパージョン1988gをえた。えられた水性ディスパージョン中のポリマーの濃度は22.3%、粒子径は85nmであった。

製造例1と同様にして、水性ディスパージョンの一部をとり白色固体を単離した。

同様にしてえられた白色固体を分析したところ、

TFE／PPVE／（式（7）で示されるヒドロキシル基を有している含フッ素単量体）

= 97.3 / 0.9 / 1.8 モル%

Tm = 314 °C

1%熱分解温度Td = 371 °C

メルトフローレート：1.1g / 10min

なお、赤外スペクトルは3620～3400cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。

製造例4（官能基を有していないPFAの水性ディスパージョンの合成）

製造例1において、パラフィン、パーカルオロー（1、1、9、9-テトラハイドロー-2、5-ビストリフルオ

ロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール) (式(7)で示される化合物)を用いなかったこと以外は、製造例1と同様にして乳化重合を行い、官能基を含まないPFAの水性ディスパージョン1922gをえた。

5 水性ディスパージョン中のポリマーの濃度は21.6%、粒子径は156nmであった。

製造例1と同様に白色固体を単離し、分析した。

TFE/PPVE = 99.3 / 0.7 mol%

Tm = 317°C

10 1%熱分解温度Td = 479°C

メルトフローレート = 19.2 g / 10 min

なお、赤外スペクトルでは-OHの特性吸収は観測されなかった。

実施例1

15 (1) 金属酸化物ゾルの調製

テトラエトキシシラン54g、トリエトキシメチルシラン46g、エタノール200gを500mlのビーカーに入れ室温で1時間攪拌した。つぎに、0.1N塩酸水溶液50gを加え50°Cで3時間攪拌し、シリカゾル溶液をえた。

(2) コーティング液の調製

製造例3でえられたPFAのディスパージョン44.8gのなかに前記(1)でえられたシリカゾル溶液87.5gを加え室温で1時間攪拌し、コーティング液をえた。

25 (3) 塗布

前記(2)でえられたコーティング液を10mlアブリケーターを用いてパイレックスガラス板上に塗布し、ウェット塗膜を形成した。

(4) 焼成

前記(3)でえられたウェット塗膜を室温にて風乾し、ガラス基板上の水やエタノールを乾燥させた後、大気下250°Cにて60分間焼成し、約6μmの被膜をえた。

5 (5) 試験

実施例1においてえられたコーティング液および被膜についてつきの試験を行なった。

①コーティング液の分散安定性

前記(2)でえられたコーティング液を室温で3時間10分静置し、分散性を観察し、液全体が透明～半透明のときを「○」、液全体が白濁しているときを「△」、部分的に含フッ素重合体が沈降しているかまたは液全体が凝析しているときを「×」として評価した。

②被膜の透明性

前記(4)でえられた焼成後の被膜の透明性をヘイズメーターによりヘイズ値を測定した。

③被膜の硬さ

JIS K 5401にしたがい、鉛筆引っかき試験により室温での鉛筆硬度を測定した。

20 ④密着性

JIS K 5400にしたがって、被膜上にクロスカット100目を作りクロスカット面にセロハン粘着テープを貼りつけ、これを被膜に対して垂直方向に強く引っぱり、被膜の剥離状態を観察し、被膜の残り数／100で表示した。

25 ⑤非粘着性試験

測定は室温にて行なった。図1に非粘着性試験に用いる試験片の概略斜視図を示す。試験板1は前述の(4)

でえられた試験板であり、長さ a は 150 mm 以上で、表面の汚れは、アセトンでふきとった。まず、18 mm 幅の粘着テープ 2 (JIS Z 1522) を 300 mm 切り取り、150 mm の長さ a の部分だけを試験板 1 の上にのせ、テープ 2 の上から JIS S 6050 の消しゴムでこすり、圧着させて接着部分 3 をうる。残った 150 mm の部分には紙をはり（図示せず）、取り扱いしやすいようにした。圧着後約 20 分放置し、テープ 20 を試験板 1 に馴染ませた。テープ 2 を試験板 1 の端から幅 b (25 mm) のところまではがし、試験板 1 を引張試験機の下側のつかみ具へ取り付けた。剥がしたテープ 2 の先端を 180° 折り返し、上側つかみ具へ、テープ 2 が真っ直ぐ剥がれるように取り付けた。引張速度 20 mm / 分で、試験機で試験板 1 からテープ 2 が剥がれる力を測定した。値はテープ 2 が滑らかに剥がれている部分の平均を測定値とした。

⑥ 被膜の撥水性

接触角計で前記被膜の対水接触角を測定した。

⑦ 耐摩耗試験

20 ネル布（綿 300 番）を用い 1.5 kg / 4 cm² の荷重にて、前記被膜を 3000 回摩擦した後の対水接触角を前記⑥と同様にして測定した。

結果を表 18 に示す。

実施例 2

25 製造例 2 でえられた含フッ素重合体 (A) の水性ディスパージョンを用いて、表 18 に示す組成のコーティング液を実施例 1 と同様により調製した。

このコーティング液を 6 ml のアプリケーターを用

いて塗布したこと以外は、実施例 1 と同様にして塗布、焼成、試験を行なった。結果を表 1 8 に示す。

実施例 3

5 製造例 1 でえられた含フッ素重合体（A）の水性ディスパージョンを用い、表 1 8 に示す組成のコーティング液を調製したこと以外は、実施例 2 と同様にしてコーティング液の調製、塗布、焼成、試験を行なった。結果を表 1 に示す。

比較例 1

10 製造例 4 でえられた官能基を有していない含フッ素重合体の水性ディスパージョンを用い、表 1 8 に示す組成でコーティング液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にしてコーティング液の調製、塗布、焼成、試験を行なった。結果を表 1 8 に示す。

15 比較例 2

含フッ素重合体の水性ディスパージョンを添加していないシリカゾル溶液のみを用いて、実施例 1 と同様にして塗布、焼成、評価を行なった。結果を表 1 8 に示す。

表 18

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
合フッ素共重合体の水性ディスベーナン	製造例3	製造例2	製造例1	製造例4	製造例4	—
コーティング液の組成	合フッ素共重合体の ディスベーナン(g) シリカゾル溶液(g)	44.8 87.5	45.2 87.5	47.1 34.0	46.2 87.5	— —
コーティング液の分散安定性	○	○	○	○	△～×	○
被膜中の組成 (重量%)	合フッ素共重合体成分 シリカ成分	54 46	54 46	75 25	54 46	— 100
被膜の膜厚(μm)	6	3	3	6	6	5
被膜の透明性 ヘイズ値(%)	0.07	0.1	3.6	2.0	0.05	—
被膜の便さ	6H	—	—	6B	—	—
密着性	100/100	100/100	100/100	20/100	—	—
非粘着性(gf/18mm)	240	245	230	剥離	300	—
被膜の撥水性 対水接触角(度)	110	105	110	90	73	—
被膜の耐摩耗性 摩擦試験後の対水接触角(度)	88	80	96	51	34	—

表 1 8 の結果から明らかなように、本発明の被覆用組成物は分散安定性に優れ、該組成物からえられる被膜は透明性、撥水性、耐摩耗性に優れていることがわかる。

実施例 4

5 実施例 1においてバイレックスガラス板にかえて、アセトンで脱脂した厚さ 1.5 mm の純アルミニウム板 (A1050P) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてコーティング液の調整、塗布、焼成を行ない、アルミニウム板上に被膜を形成した。透明で、下地のアルミが鮮かに写った意匠性の良好な被膜がえられた。

前記塗装板を用い、実施例 1 と同様にして、被膜の厚さ、密着性、非粘着性、撥水性の試験を行なった。さらに下記に示す方法で汚染性および耐候性試験を行なった。

⑧ カーボン汚染試験

15 (カーボン溶液の調製)

カーボン粉末（三菱化学（株）製 MA100）10 g をイオン交換水 90 g に加え、ガラスピーツを用いて分散、混合し、カーボン分散液をえた。

(カーボンの塗布)

20 前記カーボン分散液をスプレーにて前記塗装板に約 50 g / m² 塗装し 80 °C で 2 時間加熱して、黒色の試験板をえた。

(評価)

えられた黒色の試験板を、流水にさらしながら、ハケでなぞり洗浄した。ついで目視にて汚染の度合を観察し、以下の基準で評価した。結果を表 19 に示す。

○：洗浄により汚染の除去が可能であり、ほぼ汚染試験前の塗装板にもどった。

- △：洗浄により汚染の一部を除去できたが、塗装板全面に灰色の汚れがしみ込んだように付着しており、その汚れは除去できなかった。
- ×：塗装板全面に黒色の汚れが残り、水洗では除去できなかった。

5

⑨耐候性試験

10

前記塗装板をアイスパーUVテスター（岩崎電機（株）製）に投入し、促進耐候性試験を行ない、500時間試験後の塗装板の対水接着角を測定した。結果を表19に示す。

比較例3

15

実施例4と同じアルミニウム板を80～120メッシュのサンドブラスト処理した後、プライマー（ダイキン工業（株）製、ポリフロンTFEエナメルEK-1959DGN）をスプレー塗装を行ない、赤外乾燥炉で90°Cで乾燥させ、プライマー層を設けた。

20

前記プライマー層上にPFA粉体塗料（ダイキン工業（株）製、ネオフロン粉体塗料ACX-31）を静電塗装した後350°Cで30分間焼成し、被膜を形成したPFA粉体塗装板を得た。プライマーの灰褐色の被膜がえられた。

また、前記PFA粉体塗装板を用いて、実施例4と同様の試験を行った。結果を表19に示す。

比較例4

25

常温硬化型フッ素樹脂塗料用ワニスであるゼッフルGK510（ダイキン工業（株）製、OH価60）100g、イソシアネート硬化剤コロネットHX、（日本ポリウレタン（株）製）10.5gおよび酢酸ブチル120gを混合

し、OH/NCO比 = 1 : 1 に調整したクリア塗装用塗料を作製した。

比較例 3 と同様にサンドblast処理をしたアルミニウム板に、前記クリア塗装用塗料をスプレー塗装した後、
5 120°Cで30分間焼成して被膜を形成した塗装板をえた。また、該塗装板を用いて実施例 4 と同様の試験を行なった。結果を表 19 に示す。

比較例 5

常温硬化型アクリル樹脂塗料用ワニスであるアクリデ
10 ィック A 801 (大日本インキ(株) 製、OH価 100)
100g とイソシアネート硬化剤コロネット HX (比較
例 4 と同じ) 17g、酢酸ブチル 120g を混合し、OH
/ NCO 比 = 1 : 1 に調整した塗料を作製した。この塗
料を用いて比較例 4 と同様にしてアルミニウム板にスプレー塗装、焼成を行なって被膜を形成した塗装板をえた。
15

また、該塗装板を用いて実施例 4 と同様の試験を行なった。結果を表 19 に示す。

表 19

	実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
被膜の外観	透明	灰褐色	透明	透明
膜厚 (μm)	7	50	20	20
被膜の硬さ	7H	H	H	H
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100
非粘着性 (gf / 18mm)	235	230	-	-
撥水性 対水接触角 (度)	115	102	92	80
カーボン防汚性試験における評価	○	-	△	△
耐候性試験における対水接触角 (度)	100	-	85	20 以下

産業上の利用可能性

本発明者らは、含フッ素重合体に前記特定の官能基を導入し、金属酸化物および溶剤と組み合せることによってえられる本発明の被覆用組成物、それを用いてえられる被膜および多機能性複合材について、つきの効果を見出した。

①フッ素樹脂は、本来水や溶剤に対する親和性が低く、乳化剤を含む、フッ素樹脂微粒子のディスページョンにおいても、これを溶剤に添加することにより不安定となり凝析することが多いが、前記のように特定の官能基を導入することによって、含フッ素重合体(A)のディスページョンの分散安定性が向上し、本発明の被覆性組成物において用いるようなアルコール系溶剤に対しても凝析などしない安定な組成物をうることができた。

②また、金属酸化物ゾル(B-1)溶液の調製時や加水分解後の縮重合反応において、含フッ素重合体(A)の官能基が金属化合物または金属酸化物と含フッ素重合体(A)が部分的な反応に関与し、被覆用組成物中の含フッ素重合体(A)の分散安定性が向上した。

③塗布後の焼成工程における金属酸化物(B)の重縮合をさらに進める過程において、前記②と同様な反応が起き、結合により被膜中の含フッ素重合体(A)と金属酸化物(B)(ゲル)との分散性、界面接着性が改善された。

以上のことにより、含フッ素重合体(A)と金属酸化物(B)および溶剤(C)からなる本発明の被覆用組成物、それからなる被膜が各種基材に設けられてなる多機能性複合材に優れた透明性、耐摩耗性を与えるとともに撥

水性、防汚性、非粘着性、摺動性、耐候性、耐熱性を与えるものである。

さらに本発明の被覆用組成物は、ガラスのみならず金属、樹脂類、セラミックなど種々のものに塗布することができ、密着性の優れた被膜をうることができ、種々の基材に撥水性、透明性のみならず、耐熱性、耐候性、防汚性、耐薬品性、低摩擦性、非粘着性、低屈折性、反射防止性などを与えることができ、種々の用途への展開ができる。

特に基材がガラスのばあい具体的にはガラス基材に対して透明性を失わず、さらにガラス基材の表面に、撥水性、撥油性、反射防止性、低屈折率性などを与え、①自動車用ガラス、②建材用ガラス、③光学関連部品、④液晶関連部品などに用いることができる。また、アルミニウムや鉄、合金類などの金属表面に対しては、耐食性、防錆性、耐薬品性、耐候性、非粘着性、摺動性を与えることができ、建材、化学プラント、食品加工、調理機器、自動車関連部品、OA関連部品など種々の用途への展開が可能である。

さらに本発明の多機能性複合材は、撥水性複合材、防汚性複合材、非粘着性複合材、耐候性複合材、摺動性複合材としても種々の分野で好適に用いることができ、とくに調理機器用複合材や建材用複合材として好適に用いることができる。

請求の範囲

1. (A) ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩およびカルボキシエステル基のうちの少なくとも1種を有している官能基含有含フッ素エチレン性単量体を共重合してえられる官能基含有含フッ素エチレン性重合体および
 - (B-1) 金属酸化物ゾルおよび
 - (C) 溶剤
 からなる被覆用組成物。
- 10 2. 官能基を有している含フッ素重合体(A)が微粒子である請求の範囲第1項記載の被覆用組成物。
- 15 3. 官能基を有している含フッ素重合体(A)の微粒子が撥水性微粒子である請求の範囲第2項記載の撥水性被覆用組成物。
4. 官能基を有している含フッ素重合体(A)が、(a)式(1)：

$$C X_2 = C X^1 - R_f - Y \quad (1)$$

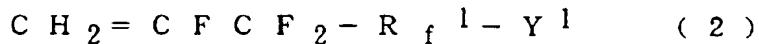
(式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、 R_f は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含有している2価の含フッ素アルキレン基を表わす)で示される少なくとも1種の官能基含有含フッ素エチレン性単量体0.05～50モル%と

(b) 該官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)と共に重合可能な少なくとも1種の含フッ素エチレン性

単量体 50 ~ 99.95 モル%

を共重合してえられる官能基を有している含フッ素重合体である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の被覆用組成物。

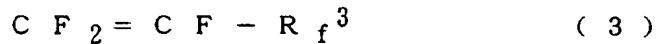
5. 官能基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) が、式 (2) :



[式中、 Y^1 は $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシエステル基またはエポキシ基、 R_f^1 は炭素数1~39の2価の含フッ素アルキレン基または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数1~39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1~39のエーテル基を含む2価の含フッ素アルキレン基である)を表わす]で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体である請求の範囲第4項記載の被覆用組成物。

6. 含フッ素エチレン性単量体 (b) がテトラフルオロエチレンである請求の範囲第4項または第5項記載の被覆用組成物。

7. 含フッ素エチレン性単量体 (b) がテトラフルオロエチレン 85~99.7 モル% と式 (3) :



[式中、 R_f^3 は CF_3 または OR_f^4 (R_f^4 は炭素数1~5のパーカルオロアルキル基である)を表わす]で示される単量体 0.3~15 モル% の混合物である請求の範囲第4項または第5項記載の被覆用組成物。

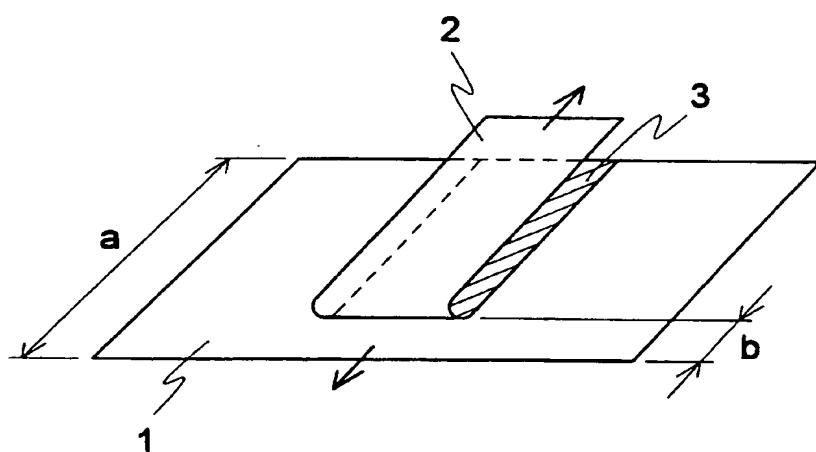
8. 金属酸化物 (B) と請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、第6項または第7項記載の官能基を有している含フッ素重合体 (A) の撥水性微粒子からな

る被膜であって、該被膜中に該微粒子が分散してなる金属酸化物被膜。

9. 金属酸化物（B）と請求の範囲第3項、第4項、第5項、第6項または第7項記載の官能基を有している含フッ素重合体（A）の撥水性微粒子からなる被膜であって、該被膜中に該撥水性微粒子が分散してなる金属酸化物被膜。
10. 金属アルコキシド、金属アセチルアセテート、金属カルボキシレート、金属硝酸塩、金属塩化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種からえられる金属酸化物ゾル（B-1）と乳化重合法によりえられる請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、第6項または第7項記載の官能基を有している含フッ素重合体（A）の微粒子を含む水性ディスパージョンを用いる被膜の製法であって、
(1) 該金属酸化物ゾル（B-1）と該水性ディスパージョンを混合してコーティング液を調製するコーティング液調製工程、
(2) 該コーティング液を基板に塗布して塗膜を形成する塗膜形成工程および
(3) 該塗膜を焼成して該官能基を有している含フッ素重合体（A）の微粒子が分散してなる被膜を形成する被膜形成工程
をへる被膜の製法。

1 / 1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09D127/12, C08L27/12, C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09D127/12, C08L27/12, C08K3/22, C08F214/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-157335, A (Toyota Motor Corp. and another), June 20, 1995 (20. 06. 95), Claim; page 3, left column, lines 31 to 44 (Family: none)	1-3, 8-10 4 - 7
Y	JP, 6-329442, A (Nissan Motor Co., Ltd.), November 29, 1994 (29. 11. 94), Claim (Family: none)	1 - 10
Y	JP, 5-194668, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), August 3, 1993 (03. 08. 93), Claim; page 2, right column, line 47 to page 3, left column, line 10; page 7, right column, lines 17 to 29 (Family: none)	1 - 10
Y	JP, 63-54409, A (Daikin Industries, Ltd.), March 8, 1988 (08. 03. 88), Claim; page 3, upper left column, lines 5 to 10 & EP, 135917, A & US, 4544720, A	1 - 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 9, 1997 (09. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

September 17, 1997 (17. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Faximile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02070

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-247304, A (Asahi Glass Co., Ltd.), September 24, 1993 (24. 09. 93), Claim; page 2, right column, line 41 to page 3, left column, line 14; page 4, right column, lines 25 to 36 (Family: none)	1 - 10
Y	JP, 5-11118, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 8, 1993 (08. 01. 93), Claim (Family: none)	1 - 10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/02070

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09D 127/12, C08L 27/12, C08K 3/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09D 127/12, C08L 27/12, C08K 3/22,
C08F 214/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 7-157335, A (トヨタ自動車株式会社 外1名) 20. 6月. 1995 (20. 06. 95), 特許請求の範囲, 第3頁左欄31-44行 (ファミリーなし)	1-3, 8-10 4-7
Y	J P, 6-329442, A (日産自動車株式会社) 29. 11月. 1994 (29. 11. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 5-194668, A (日本合成ゴム株式会社) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93), 特許請求の範囲, 第2頁右欄47行-第3頁左欄10行, 第7頁右欄17-29行 (ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたものの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.97

国際調査報告の発送日

17.09.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

原 賢一

印: 4 J 9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/02070

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6 3 - 5 4 4 0 9, A (ダイキン工業株式会社) 8. 3月. 1 9 8 8 (0 8. 0 3. 8 8), 特許請求の範囲、第3頁左上欄5-10行 & E P, 1 3 5 9 1 7, A & U S, 4 5 4 4 7 2 0, A	1-10
Y	J P, 5 - 2 4 7 3 0 4, A (旭硝子株式会社) 2 4. 9月. 1 9 9 3 (2 4. 0 9. 9 3), 特許請求の範囲、第2頁右欄41行-第3頁左欄14行、第4頁右欄25-36行 (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 5 - 1 1 1 8, A (旭化成工業株式会社) 8. 1月. 1 9 9 3 (0 8. 0 1. 9 3), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10